KUNSTSTOFFE


SIGILLUM UNIVERSITATIS CALIFORNIENSIS
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von **Kunstseide** und anderen **Kunstfasern**, von **vulkanisiertem**, **devulkanisiertem** (wiedergewonnenem) und künstlichem **Kautschuk**, **Guttapercha** usw. sowie Ersatzstoffen, von **Zellhorn** (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von **künstlichem Leder** und **Ledertuchen** (Linoleum), von **Kunstkerzen**, **Kasein-Erzeugnissen** usw.

mit Unterstützung von

Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Brennert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pinkau i. S.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. Arthur **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Millburn N. J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von

Dr. Richard Escales.

3. Jahrgang.

München 1913
J. F. Lehmann's Verlag.



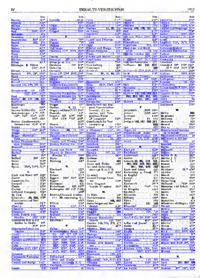
Printed in the United States of America
The Murray Printing Company, Cambridge, Massachusetts

INHALTS-VERZEICHNIS.

I. Originalarbeiten.

II. Namen-Register.

(Die fett gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

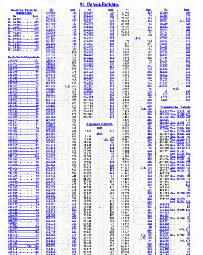


III. Sach-Register.

(Die fett gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)



VI. Patent-Berichte.



Nr.	Seite
445 175	428
445 244	62
445 275	114, 176
445 635	414
445 786	274
445 855	472
445 881	473
445 895	479
445 896 Zus. 17 870	233
446 021	473
446 055	114
446 244	96
446 279	96
446 338	474
446 445	96
446 547	96
446 586	97
446 605	97
446 609	97
446 627	473
446 701	96, 178
446 702	453
446 743	97
446 930	97
446 948	114
447 063	74
447 152	75
447 218	474
447 271	177
447 628	75
447 700	176
447 803	176
447 854	178
447 957	474
448 103 Zus. 16 400	474
448 132	474
448 504	112
448 574	175
448 634	117
448 672	295
448 705	117
448 713	116
448 803	217
448 829	95
448 420	217
448 553	217
448 658	217
448 682	217
448 711	217
448 911 Zus. 13 803	295
448 972	329
448 936	474
448 974	217
449 180	217
449 283	195
449 313	216
449 327	176
449 536	217
449 654	474
449 569	195
449 606	178
449 695	216
449 829	217
449 831	217
449 933	217
449 913	236
450 193	176
450 200	236
450 206	212
450 434	236
450 491	236
450 611	236
450 867	236
450 635	256
450 867	295
450 668	256
450 746	236
450 818	196
450 937 Zus. 16 457	196
450 966	155
450 978	195
450 996	177
450 997	236, 316
451 136	214
451 173	273
451 276	274
451 297	295
451 436	313
451 377	256
451 413	273
451 796	256
452 015	256

Nr.	Seite
452 277	344
452 343	317
452 326	296
452 316	376
452 437	295
452 482	295
452 497	316
452 517	295
452 858	476
452 963	456
453 035	412
453 092	473
453 117	314
453 254	275
453 397	355
453 399	375
453 419	375
453 426	335
453 835	335
453 848	415
453 932	395
453 639	275
454 100	317
454 121	374
454 835	415
454 057	355
454 063	395
454 082	395
454 374	335
454 443	335
454 600	335
454 692	415
454 693	376
454 [illegible]	476
454 892	396
454 895	395
454 909	396
454 952	395
455 004	396
455 021	436
455 717	435
455 356	375
455 359	374
455 621	374
444 738	374
456 050	414
456 186	396
456 282	414
456 427	435
456 499	396
456 899	417
456 827	417
457 120	417
457 442	435
457 520	476
457 573	416
458 035	416
458 052	435
458 055	435
458 216	476
458 262	434
458 324	474

Ungar. Patente.

Nr.	Seite
37 289	374
34 403	2
34 895	114, 17
35 030	94
35 261	114, 17
35 804	38
35 819	38
35 827	38
35 631	39
35 638	38
35 747	55
35 777	38
35 851	376
35 926	39
36 071	94
36 296	474
36 299	415
36 351	74
36 823	176
36 884	74
36 895	75
36 961	177
36 962	216
36 981	21
36 981	21
36 992	3
37 117	233
37 193	217

Nr.	Seite
57 421	414
57 427	316
57 425	288
57 425	316
57 431	376
57 639	318
57 783	352
57 705	218
57 712	175
57 722	218
57 871	256
57 984	218
58 105	218
58 172	335
58 240	295
58 297	475
58 398	295
58 373	353
58 473	176
58 509	239
58 573	256
58 733	216
58 708	295
58 725	375
58 276	333
59 376	335
59 399	376
59 919	376
59 932	376
59 310	375
59 393	476
59 356	434
59 737	434
59 912	335
60 239	396
60 237	397
60 447	395
60 504	397
60 798	414
61 097	434

Schweizer Patente

Nr.	Seite
52 357	415
54 044	414
55 615	17
55 549	17
55 576	75
55 768	41
55 851	95
55 979	96
56 153	95
56 267	218
56 297	75
56 533	75
56 694	75
56 693	76
56 696	76
56 369	95
56 495	95
56 497	96
56 652	114
56 743	95
56 745	76
56 751	76
56 753	95
56 752	95
56 754	76
56 755	76
56 757	74
57 207	216
57 436	216
57 48	216
57 506	176
57 920	256
57 931	313
57 992	255
57 993	256
57 994	236
58 004	256
58 745	256
58 421	236
58 665	256
58 724	353
58 727	373
59 159	373
59 171	353
59 172	334
59 173	353
59 212	414
59 282	353
59 283	353

Nr.	Seite
44 324	333
44 409	375
44 476	355
44 709	375
44 800	414
44 870	376
45 175	3
46 738	434
46 738	434
46 738	475
46 851	474

Belgische Patente.

Nr.	Seite
237 308	374
237 932	356
238 234	276
238 374	376
238 323	376
239 031	434
239 017	335
239 302	356
239 441	335
239 442	238
239 474	335
239 405	237
221 309	33
232 119	295
230 318	35
232 174	335
238 124	356
233 192	355
232 735	338
241 444	435
243 929	235
243 930	235
243 943	414
242 405	397
242 407	335
242 474	475
242 405	275
242 614	6
242 831	276
242 342	253
252 353	255
252 748	215
252 867	276
252 906	276
252 907	276
433 135	357
253 092	435
253 098	355
253 213	356
253 374	356
253 832	395
253 836	475
253 908	53
253 451	357
253 916	356
254 163	357
254 279	357
254 471	435
254 511	355
254 337	354
254 701	395

Amerikanische Patente

Nr.	Seite
1 019 929	475
1 020 874	335
1 022 476	135
1 023 641	3
1 023 857	37
1 024 257	116, 177
1 025 939	116, 97
1 030 406	58
1 030 505	474
1 031 504	17
1 032 925	76
1 034 335	55
1 035 095	116, 177
1 035 146	456
1 035 536	17
1 035 615	76
1 035 729	477
1 036 133	97, 477
1 036 206	51
1 036 946	116, 377
1 037 137	54
1 037 191	7
1 037 831	55
1 037 832	38
1 038 475	55
1 038 619	77

Nr.	Seite
1 038 920	38
1 038 930	38
1 038 992	216
1 039 745	58
1 039 860	38
1 040 238	96
1 041 239	7
1 041 358	96
1 040 890	96
1 041 201	77
1 041 229	97
1 041 287	115, 17
1 041 650	116
1 041 [illegible]	115
1 041 966	4
1 042 084	114
1 042 187	117
1 042 [illegible]	115
1 043 162	216
1 043 482	115
1 044 126	97
1 044 456	216
1 045 033	97
1 045 120	137
1 045 123	255
1 045 478	11
1 046 091	295
1 046 443	137
1 046 902	237
1 046 138	216
1 046 935	236
1 048 882	236
1 048 812	274
1 049 055	356
1 049 051	316
1 049 025	333
1 049 458	376
1 049 553	216
1 050 055	316
1 050 127	336
1 051 180	175
1 051 436	376
1 051 634	175
1 051 880	396
1 053 555	314
1 052 730	316
1 052 913	356
1 053 081	336
1 054 045	476
1 052 408	417
1 053 430	433
1 053 987	336
1 054 944	17
1 054 327	396
1 055 147	333
1 055 446	334
1 055 447	424
1 056 473	76
1 057 126	314
1 057 311	314
1 057 319	314
1 058 474	335
1 058 925	334
1 058 186	375
1 059 336	352
1 059 417	448
1 059 450	474
1 059 745	448
1 061 446	475
1 061 571	436
1 061 896	376
1 062 022	438
1 062 026	417
1 062 396	458
1 062 412	477
1 062 913	376
1 062 914	376
1 062 915	328
1 062 928	478
1 063 023	376
1 063 131	478
1 063 327	458
1 064 741	478
1 064 759	418
1 065 005	458
1 065 086	455
1 066 444	477
1 067 658	477
1 067 934	477
1 068 886	476
1 068 077	477

//
KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Direktor Dr. Ernst Beil (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. [illegible] (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Direktor Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. R. Fuchs (Berlin), Direktor Reg.-Baumeister M. [illegible] (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. B. [illegible] (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pisa), Arthur D. Little (Boston Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. Januar 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 1

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Leinölersatzmittel.

Von Dr. A. v. Unruh, Berlin.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, einen vollkommenen und billigen Ersatzstoff für das Leinöl aufzufinden. Die außerordentlich guten Eigenschaften dieses Oeles, seine ausgedehnte Verwendungsfähigkeit, sein hohes Trockenvermögen und sein Verhalten gegen Farben und zahlreiche Zusätze lassen einen vollwertigen Ersatz nicht aufkommen. Zudem spielt die Preislage der bis jetzt bekannten Ersatzstoffe meistens eine dem Leinöl immer wieder den Vorzug einräumende Rolle, weil dieses bis zu seiner gewaltigen Verteuerung gewöhnlich das billigste Oel ist. Es ist daher nicht zu verwundern, daß Verbrauch und Absatz von Leinöl ein ganz erstaunlicher, von Jahr zu Jahr sich steigernder ist und daß bei dem zeitweise eintretenden Mangel die Preise arg in die Höhe schnellen. Bei solchen Haussen ist dann regelmäßig die Nachfrage und Forschung nach billigeren und dem Leinöl in seinen Eigenschaften möglichst gleichwertigen Oelen eine dringende. Von den vorgeschlagenen Ersatzstoffen kommen hauptsächlich die Surrogate von Leinöl und Leinölfirnis in Betracht, weniger die aus Harzen und fetten Oelen bestehenden Oellacke, welche die Vorteile der Eigenschaften eines Oeles nicht ersetzen können. Es sind dies teils von der Natur fertig gelieferte, teils auf künstlichem Wege nach besonderen, vielfach patentierten Verfahren hergestellte Produkte.

Eine größere Anzahl wichtiger Ersatzstoffe des Leinöls bieten die übrigen Vertreter der sogenannten „trocknenden fetten Oele". Das nach älteren Vorschlägen eingeführte chinesische Holzöl (Tungöl) hat in den letzten Jahren immer mehr in die verschiedensten Industriezweige Eingang gefunden und steht als Leinölersatz vor allen anderen Pflanzenölen obenan.

Das chinesische Holzöl stammt aus den Nüssen von Aleurites cordata, der zu den Euphorbiaceen gehörigen, in Ostasien (China) weit verbreiteten „tong shu" Baumes. Die Kerne der orangegroßen Nüsse werden zermahlen und ausgepreßt, das dabei aufgefangene Oel wird zur Reinigung filtriert und so in den Handel gebracht. Das kalt gepreßte nach Europa importierte Oel (das weiße Tungöl) ist hellgelb und gleicht im Geruch und Geschmack dem Ricinusöl[1]), während das durch heiße Pressung gewonnene dunkelbraune sog. schwarze Tungöl seines unangenehmen Geruches wegen schlecht verwendbar ist und deshalb in seiner Heimat verbraucht wird. Die Chinesen bereiten daraus einen äußerst feinen Ruß, der zur Herstellung von chinesischer Tusche dient. Das chinesische Holzöl besteht der Hauptsache nach aus den Glyzeriden der Oelsäure und Elaeomargarinsäure[1]). Beim Erhitzen auf 280° tritt durch Polymerisation Festwerden der Masse ein. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei der Einwirkung von Gasen oder allmählich auch durch den Einfluß der violetten Strahlen des Lichtes. Ausgezeichnet ist das Tungöl durch sein hohes Trockenvermögen, welches bedeutend größer ist als das des Leinöls. Leinölanstrich trocknet oberflächlich in 24 Stunden, während ein Holzölanstrich teilweise schon nach 7 Stunden trocken ist[2]). Daher ist das Holzöl zur Herstellung sog. Hart- und Schnelltrockenöle[3]) gut verwendbar. Ferner wird das Holzöl mit Vorliebe bei Emaillefarben und fest trocknenden Farben verwendet, neuerdings auch zur Herstellung von plastischen Massen, Kautschukersatzmitteln, Isoliermaterialien für elektrotechnische Zwecke, Linoleumersatz usw. In verschiedenen unter mannigfachen Namen in den Handel gebrachten, gut bewährten Anstrichmitteln, z. B. [illegible], findet sich Holzöl gemischt mit anderen Oelen. Die hervorragende Trockenfähigkeit des Holzöls wird durch seine hohe Viskosität stark beeinträchtigt[4]). Daher wird es mit anderen Oelen vermischt verwendet, wodurch die Viskosität vermindert wird und die Trockenkraft voll zur Geltung kommt. Der Trockenprozeß verläuft in chemischer Beziehung in derselben Weise wie beim Leinöl[5]). Dem Leinöl zugesetzt erhöht das Tungöl

[1]) Zieke-Seligmann, Handbuch der Lack- und Firnis-Industrie 1910, S. 318.

[2]) Lewkowitsch, Technologie der Oele, Fette und Wachse 1905 Bd. II S. 29.

[3]) Farben-Ztg. XII S. 247 (1906).

[4]) Andés, Farben-Ztg. XVII S. 2061 (1912).

[5]) Dr. W. Fahrion, Farben-Ztg. XVII S. 2636 (1912).

[6]) Dr. W. Fahrion l. c.

dessen Trockenfähigkeit und bewirkt die Bildung von härteren und zäheren Massen und Schichten. Ein alkalibeständiges Linoleum erhält man durch Erhitzen von chinesischem Holzöl auf 180—250° und Vermischen des entstandenen, festen und elastischen Körpers mit Leinöl, einem anderen trocknenden Oel oder Harzöl, das zuvor oxydiert oder festgemacht sein kann (D. R. P. 180621 von Dr. A. Kronstein in Karlsruhe).

Das rohe Holzöl wird beim Eintrocknen unter Abscheidung stearinsaurer Salze trübe und wachsartig. Daher verwendet man es meist in gekochtem Zustande, ebenso wie man Leinöl durch Kochen namentlich zur Firnisfabrikation erst gebrauchsfähig macht.[7]) Wegen der schon erwähnten Polymerisationsfähigkeit muß das Kochen unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln erfolgen. Gewöhnlich erhitzt man zuerst bis zum Entweichen des Wassers sehr langsam, um das lästige Schäumen zu vermeiden, alsdann steigert man die Temperatur allmählich auf 200° und erhitzt längere Zeit unter Innehaltung dieser Temperatur. Das so präparierte Standöl ist vorzüglich zur Herstellung von Außenlacken geeignet.[8]) Das D. R. P. 211405 des chem.-techn. Laboratoriums Mallert in Wiesbaden schützt ein Verfahren zur Ueberführung von Holzöl in ein lackartig und hart trocknendes Umwandlungsprodukt. Man erhitzt unter beständiger Bewegung des Oeles über die Polymerisationstemperatur und erhält ein Fabrikat, das beim Verdünnen mit Terpentinöl Benzin usw. ausgezeichnete Lacke liefert. Das D. R. P. 253845 für die „Varnisol" Sté. An. Fabrique de Vernis et Produits Isolants pour l'Industrie Electrique in Vevey (Schweiz) schützt ein Verfahren, welches das Gelatinieren von Holzöl in der Wärme durch Erhitzen des Holzöls in Gegenwart von Naphthensäuren verhindert. Es entsteht ein klares und dickes Oel, das als Leinölfirnisersatz vorzüglich geeignet ist und schnell trocknet. Ein ähnliches Produkt, das für die Lack- und Farbenindustrie verwendbar ist, wird durch Erhitzen von Holzöl mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Kondensationsmitteln hergestellt (D. R. P. 246443 von Dr. Ullendahl.) Ein ebenfalls schnell trocknender Produkt, das besonders gegen äußere Einflüsse, auch gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähig sein soll, wird nach dem D. R. P. 245643 von Landau durch Erhitzen von Holzöl mit den Polymerisationsprodukten des Cumarons und Indens erhalten. Auf die Herstellung eines Firnisses aus Gemischen von Kautschukharz und chin. Holzöl mit einem Verdünnungsmittel bzw. unter Zusatz eines Trockenmittels sowie aus Gemischen von Paracumaronharz und Holzöl oder Paracumaron, einem anderen harzigen Produkt und Holzöl bezieht sich das Ver. Staat. Pat. 900687 von C. Ellis, White Plains N. Y., Vertreter von Ellis Chalmers Co. — F. Franke[9]) in Kostheim a. Main stellt einen guten Firnisersatz durch vollständiges Erhitzen einer Mischung von Holzöl, Leinölsäure und Vaselinöl bei 190° oder besser durch Durchleiten von Sauerstoff durch das Gemisch her. Das polymerisierte Holzöl ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Nach dem D. R. P. 114458 von W. Hallas in Friedberg i. H. wird es durch Zusammenschmelzen mit Mohn- oder Nußöl für Oelfarben usw. wieder verwendungsfähig.

In China und Japan wird das Holzöl zum Anstrich aller dem Wetter ausgesetzten Gegenstände (Dschunken, Fenster, Türen usw.) und zum Wasserdichtmachen von Stoffen benutzt.[10])

Das Holzöl hat sich nur langsam in die Lack- und Farbenindustrie sowie in die Linoleumfabrikation und die verwandten Industriezweige einführen können. Erst nachdem man in den letzten Jahren die richtige Behandlungsweise bei seiner Verwendung erkannt und eingesehen hat, daß das Holzöl nicht in gleicher Weise wie das Leinöl behandelt werden darf, hat man damit die schönsten Resultate erzielt. Auch standen der schnelleren Einführung die hohen Preise im Wege, die erst im letzten Jahrzehnt eine fallende Tendenz aufwiesen und dadurch eine allgemeine Verwendungsmöglichkeit boten.

Eine ganz hervorragende Rolle als Leinölersatz spielt neuerdings das Sojabohnenöl. Dieses sowie die Bohnen des in China und Japan einheimischen, in Britisch-Westafrika, Nordkamerun und Nordamerika angebauten zu den Papilionaceen gehörigen Strauches Soja hispida werden seit wenigen Jahren in großen Mengen importiert. Eine von Dr. Kemnten[11]) untersuchte Probe Sojabohnenöl enthielt 0,2 % Phytosterin, ca. 12 % gesättigte Fettsäuren, hauptsächlich Stearin- und Palmitinsäure, ca. 80 % ungesättigte Fettsäuren, davon ungefähr 50 % isomere Linolsäure, die eine Oxysäure vom Schmelzpunkt 158—159° gibt, und 15 % Linolsäure und Oelsäure. Stigmasterin war im Phytosterin nicht nachzuweisen. Matthes & Dahle[12]) fanden in einem Sojabohnenöl 13 % feste gesättigte (Palmitinsäure) und 80 % flüssige, ungesättigte Fettsäuren (Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure). Die festen Anteile des Unverseifbaren (0,7 %) enthielten Phytosterin (Schmelzpunkt 139° C) und etwas Stigmasterin. Die flüssigen Anteile (sauerstoffhaltige, ungesättigte Verbindungen) zeigten ebenfalls Phytosterinreaktion.

Sojabohnenöl hat hell- bis dunkelgelbe Farbe und baumwollartigen Geruch.[13]) Außer für Speisezwecke und in der Kerzenfabrikation findet es in der Seifenindustrie ausgedehnte Verwendung und hat in dieser das Leinöl fast gänzlich verdrängt. In der Lack- und Firnisindustrie wird es bei geeigneter Behandlung mit gutem Erfolge verwendet. Da es zu den halbtrocknenden Oelen gehört, kommt es dem Leinöl lange nicht gleich. Es steht etwa mit dem Mohn- und Sonnenblumenöl auf gleicher Stufe, die ja für gleiche Zwecke ebenfalls Verwendung finden. Marcter[14]) empfiehlt getrenntes Verkochen von Leinöl und Sojabohnenöl im Verhältnis von 2 : 1 und darauf folgendes Vermischen beider Oele. Als Trockenmittel ist Bleimanganresinat geeignet. Besser noch sollen Kobaltsikkative sein. Nach Dr. M. Toch[15]) wird Sojabohnenöl durch Behandlung mit Sauerstoff oder Wasserstoff in ein dem Leinöl gleichwertiges Oel übergeführt, da es von Natur die gleichen Bestandteile besitzt. Die vom Sojabohnenöl gebildete Haut zeichnet sich durch große Elastizität aus. Deshalb wird das Oel von Fabrikanten von Druckwalzen, Gaszeug, künstlichen Kautschukgeweben und wasserdichten Stoffen geschätzt.[16]) Mit gutem Erfolg findet auch ein Gemisch von Holzöl mit Sojabohnenöl Verwendung, das sich wie Leinöl verhalten soll. Larsmann stellt einen Ersatz für gekochtes Leinöl nach dem Engl. Pat. 1890 von 1911 aus Holzöl, Sojabohnenöl, einem nicht trocknenden Oel, z. B. Rüböl mit oder ohne Zusatz von Tragant oder Leim in wässeriger Lösung her. Nach dem D. R. P. 228887 erhält man kautschukähnliche Massen, indem

[7]) Ziehe Seeligmann, Lack- u. Firnisindustrie 1910, S. 5 f.
[8]) L. Rosa, Farben-Ztg. XIV, S. 13 (1908/09).
[9]) Farben-Ztg. XVI, S. 434 (1910/11).
[10]) Lewkowitsch, Techn. d. Oele, Fette u. Wachse Bd. II, S. 41.

[11]) Chem.-Ztg. XXXV, 91, S. 840 (1911).
[12]) Arch. Pharm. 1911, 249, S. 424—426.
[13]) Ziehe Seeligmann, Handb. d. Lack- u. Firnisindustrie 1910, S. 315.
[14]) Farben-Ztg. XVI, S. 2797 (1911).
[15]) Farben-Ztg. XVII, S. 1174 (1912).
[16]) Farben-Ztg. XVII, S. 1211 (1912).

man Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,24—1,40 bei 75—100° auf Sojabohnenöl einwirken läßt, das Produkt mit Alkali nachbehandelt und die Schwefel erhitzt.

Ein in seinen Eigenschaften dem Leinöl sehr ähnliches Oel ist das Perillaöl, das als Leinölersatz dazu bestimmt zu sein scheint, in kommenden Zeiten eine große Rolle zu spielen. Dieses Oel wird aus dem Samen einer zu den Labiaten gehörigen, in China, Japan und Indien einheimischen Pflanze Perilla ocymoides gewonnen und in der Mandschurei und am Himalaya kultiviert.[17]) Neuerdings hat man auch in Amerika (Ohio) Anbauversuche mit aus Japan bezogenem Samen gemacht.[18]) Außer zu Speisezwecken wird das Oel zur Lack- und Firnisbereitung, zum Wasserdichtmachen von Papier und Stoffen, ferner in der Rotfärberei und zum Ausbringen der letzten Anteile des Japanwachses aus dem Preßkuchen verwendet.[19]) Das Oel hat goldgelbe Farbe und schwach aromatischen Geruch. Das Ohioöl weist den Minzgeruch der Pflanze auf.[20]) Trotz seiner hohen Jodzahl (die höchste von allen trocknenden Oelen) und seinem beträchtlichen Sauerstoffaufnahmevermögen hat es eine nicht so große Trockenfähigkeit wie das Leinöl. Das Perillaöl zeigt die Neigung, beim Anstreichen auf einer Platte Kügelchen zu bilden, so daß man keine gleichmäßige Schicht bekommt. Dies läßt sich durch Erhitzen des Oeles auf 250° vermeiden. Perillaöl liefert eine bessere Haut wie Leinöl, sie ist glatt, glänzend und zähe. Einen gut trocknenden Firnis erhält man durch Zusatz von 3% harzsaurem Bleimangan (geschm.) zu dem etwa 150° heißen Oel.[21]) Nach Dr. Rosenthal[22]) liefern Kobaltsikkative mit Perillaöl außerordentlich helle und schnell trocknende Firnisse, die ohne Flecken- und Streifenbildung auftrocknen. Der Firnis bildet harte und glänzende Häute und trocknet schneller als gleich behandelter Leinölfirnis. Außerdem sind die aus Perillaöl hergestellten Firnisse und Standöle heller. Diese Vorzüge vor dem Leinöl lassen die Möglichkeit zu, daß das Perillaöl namentlich in der Lack- und Farbenindustrie das Leinöl verdrängen würde, wenn es in erforderlichen Quantitäten zu mäßigeren Preisen wie bisher auf den Markt gebracht werden könnte. Da das Oel beim Eindicken nicht schmierig wird, ist es auch besonders zur Herstellung von Buchdruck- und Lithographenfirnissen[20]) geeignet. — In Japan wird das Perillaöl zur Herstellung von Buchdruckerschwärze sowie für die Lack-, Farben- und Firnisfabrikation verwendet.[20]) Das mit dem Sojabohnenöl betreffs seines Trockenvermögens auf gleicher Stufe stehende Mohnöl wird aus den Samen des Mohnes Papaver somniferum ausgepreßt. Das Oel erster kalter Pressung ist farb- und geruchlos und von angenehmem Geschmack. Das Oel zweiter Pressung ist das geringwertige „rote Mohnöl". Das Mohnöl besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure.[23]) Es findet für Brenn- und Speisezwecke sowie besonders in der Kunstmalerei Verwendung. Das Oel zweiter Pressung wird für technische Zwecke, z. B. in der Seifensiederei, verwendet. Dem Leinöl gegenüber ist das Mohnöl im allgemeinen zu teuer zur Firnisfabrikation. Zur Geschmacksverbesserung wird das Mohnöl häufig mit Sesamöl verfälscht, wodurch die Trockenfähigkeit stark vermindert wird.

Das dem Mohnöl sehr ähnliche und für dieselben Zwecke verwendete Nußöl wird aus den Samen des Walnußbaumes Juglans regia gewonnen. Das Oel kalter Pressung ist farblos und von angenehmem Geruch und Geschmack. Es enthält hauptsächlich die Glyceride der Linolsäure, der beiden Linolensäuren, der Oelsäure, Myristinsäure und Laurinsäure.[24]) Walnußöl ist ein gut trocknendes Oel, findet jedoch seines hohen Preises wegen ebenso wie Mohnöl fast nur in der Kunstmalerei Verwendung. In Frankreich (Dauphiné) werden Isère- oder Levante-Walnüsse in großen Mengen ausgepreßt. Hier wird das Oel für Speisezwecke verwendet und dem Olivenöl vorgezogen.[25]) —

Das als Leinölersatz jetzt vielfach herangezogene Sonnenblumenöl wird aus den Früchten von Helianthus annuus gewonnen. Nach L. Bock[26]) erhält man ein helles und reines Oel durch Erwärmen der Saat vor dem Auspressen mit Dampf. Das so gewonnene Oel bietet ein vorzügliches Leinölersatzmittel, das auch für Speisezwecke Verwendung findet. Das goldgelbe Oel hat angenehmen Geruch und milden Geschmack. Es besteht aus Linolein, Olein und Palmitin.[20]) Sonnenblumenöl ist ein langsam trocknendes Oel. Trotzdem soll es bei geeigneter Behandlung, z. B. mit leinölsaurem Mangan,[27]) einen tadellosen Firnis liefern. Ebenso wie Sojabohnenöl ist das Sonnenblumenöl ein vorzügliches Verschnittöl für Leinölfirnis. Die durch einen höheren Zusatz von Verschnittöl bedingte Veränderung des Trockenvermögens läßt sich durch Zugabe von Tonerdesilikat mehr oder weniger ausgleichen.[28]) —

Das zu den halbtrocknenden fetten Oelen gehörige Maisöl wird ebenfalls als Verschnittöl für Leinölfirnisse vielfach verwendet. Dieses Oel wird aus den Samen der Maispflanze Zea Mays gewonnen. Das Oel erster Pressung hat hellgelbe Farbe und mehlartigen Geschmack. Die festen Fettsäuren des Maisöles bestehen aus Stearinsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure und die flüssigen aus Oelsäure und Linolsäure.[29]) Ferner enthält das Maisöl geringe Mengen eines flüchtigen Oeles, welches ihm seinen getreideartigen Geschmack verleiht.[30]) In Amerika wird das Oel in großen Massen als Nebenprodukt fabriziert. Es dient für Speisezwecke und zur Herstellung von Schmierseifen. In den Vereinigten Staaten wird der größte Teil des Oeles für Anstrichfarben verbraucht. Es soll in Verbindung mit Leinöl große Widerstandskraft gegen Oxydation und Dauerhaftigkeit der Farbenstriche hervorrufen.[31]) Zur Herstellung von Firnissen ebenso wie für Speisezwecke wird auch das namentlich in Galizien und Rußland produzierte Hanföl benutzt. Es wird aus den Samen des Hanfes Cannabis sativa gewonnen. Das Oel hat grünlich-braune Farbe, eigentümlichen Geschmack und trocknet ziemlich leicht. Es besteht neben den Triglyceriden der Stearinsäure und Palmitinsäure vornehmlich aus Linolsäure neben wenig Linolen- und Isolinolensäure.[32]) Durch Behandlung mit Fullererde entfärbtes Hanföl ist für Firnisse und Farbenanstriche

[17]) Moleiew, Farben-Ztg. XVI, Nr. 6, S. 266 (1910/11).
[18]) Wijs, Chem.-Ztg. XXVII, S. 176 (1903).
[19]) F. Fox, Farben-Ztg. XVII, S. 1164 (1912).
[20]) Moleiew, Farben-Ztg. XVI, S. 266 (1910/11).
[21]) Seifensieder-Ztg. 1910 Nr. 45, S. 1288.
[22]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten IV. Aufl., S. 611.
[23]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette u. Wachsarten 4. Aufl. S. 605.
[24]) Chem. Revue über die Fett- u. Harz-Industrie 1905, S. 161 (1905).
[25]) Chem. Revue über die Fett- u. Harz-Industrie S. 75 (1905).
[26]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 4. Aufl. S. 595.
[27]) L. Bock, Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie S. 161 (1905).
[28]) Farben-Ztg. XVI, S. 1408 (1910/11).
[29]) Lewkowitsch, Chem. Techn. der Oele, Fette und Wachsarten 1905, Bd. II, S. 86.
[30]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Aufl., S. 623.
[31]) Andés, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation S. 95.
[32]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 4. Aufl., S. 587.

ganz vorzüglich verwendbar.[30]) Bei Leinölteuerungen ist das Hanföl eines der wichtigsten Ersatzmittel für das Leinöl. —

Ein dem Hanföl in seinen Eigenschaften ähnliches Oel ist das Safloröl, das aus den Samen von Carthamus tinctorius in Indien und Süd-Rußland gewonnen wird. Es hat ein dem Sonnenblumenöl ähnlichen Geschmack und wird daher ebenso wie dieses mit Vorliebe für Speisezwecke benutzt. Das Oel enthält Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure und Linolsäure.[31]) Als ein gut trocknendes Oel kann das Safloröl als ein vorzügliches Surrogat des Leinöls dienen.[32]) —

Zu den schwach trocknenden Oelen gehört das Nigeröl, das aus den Samen der in Indien sowie jetzt auch in Deutschland kultivierten Pflanze Guizotia oleifera gepreßt wird. Das Oel hat gelbe Farbe, nußartigen Geschmack und findet hauptsächlich als Leinölersatz Verwendung. Ferner dient es zur Seifenfabrikation, für Speise- und Brennzwecke und als Verfälschungsmittel für Rüböl, dem es in seinem Verhalten ähnelt. —

Sehr gut trocknende und deshalb als Leinölersatz gut verwendbare Oele sind das Bankulöl und das Zedernußöl. Ersteres wird aus den Samen von Aleurites moluccana auf den Südseeinseln gewonnen. Das hellgelbe Oel hat angenehmen Geruch und milden Geschmack. Wegen seiner Seltenheit im Handel wird es als Ersatz für Leinöl nur selten verwendet. Das Zedernußöl aus den Nüssen der sibirischen Zirbelkiefer Pinus cembra ist ebenfalls gelb gefärbt und von angenehmem Geruch und Geschmack. Es enthält Palmitinsäure, Linolsäure und sehr wenig Linolen- und Oelsäure.[33]) Als Leinölersatz kommt ferner das aus den Samen des Kürbisses Cucurbita pepo gewonnene Kürbiskernöl in Betracht. Das Oel hat grünlich fluoreszierende rote Farbe, angenehmen Geschmack und Geruch.) Es ist ausgezeichnet durch seine hohe Trockenfähigkeit, leider aber steht seiner ausgedehnten Verwendung als Leinölersatz der hohe Preis im Wege. Es dient hauptsächlich als Speise- und Brennöl.

Als Ersatz für Leinöl in der Seifenfabrikation wird auch das Leindotteröl benutzt. Es stammt aus den Samen von Myagrum Sativum oder Camelina Sativa (Cruciferae). Das Oel ist goldgelb, von stechendem Geruch und Geschmack. Es gehört zu den schwach trocknenden Oelen, enthält die Glyceride der Linolsäure, Oelsäure, Palmitinsäure und Erucasäure) und zeigt ähnliche Eigenschaften wie die trocknenden Oele. Es wird ebenfalls für Speise- und Brennzwecke benutzt.

Nach Herrington und Tilson) soll sich auch das Baumwollsamenöl (Cottonöl) zur Firniserzeugung verwenden lassen. Dieses zählt zu den halbtrocknenden Oelen und wird aus den Samen der in Aegypten, Indien und Nordamerika angebauten Baumwollstaude Gossypium herbaceum gewonnen. Das Oel ist gelb und von schwach nußartigem Geschmack. Es dient hauptsächlich für Speisezwecke und schlechtere Qualitäten zur Seifenfabrikation. Das Cottonöl besteht in der Hauptsache aus den Triglyceriden der Palmitinsäure, Oelsäure und Linolsäure und wenig Linolensäure.)

Auch das Erdnußöl (Arachisöl) hat man versucht als Leinölersatz in die Firnis- und Farbenfabrikation einzuführen. Das Oel wird aus den Samen der Erdnuß Arachis hypogaea (Leguminosae) gewonnen und enthält Palmitinsäure, Arachinsäure, Lignocerinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Hypogaeasäure und Linolsäure.) Es ist nahezu farblos und von angenehmem Geschmack. Das Oel erster Pressung dient zu Speisezwecken und zur Verfälschung von Olivenöl. Die Oele zweiter und dritter Pressung werden zur Seifenfabrikation verwendet.

[30]) Mielck, Chem. Revue für die Fett- und Harz-Industrie, XVII, Heft 6, S. 141.

[31]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, Oele und Wachsarten, 4. Aufl., S. 727.

[32]) Lewkowitsch, Chem. Techn. der Oele, Fette und Wachse 1905, Bd. II, S. 59.

[33]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, Oele und Wachsarten, 4. Auflage, S. 604.

[34]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, Oele und Wachsarten, 4. Aufl.

[35]) Benedikt-Ulzer, l. c., S. 621.

[36]) Benedikt-Ulzer, l. c., S. 640.

[37]) Benedikt-Ulzer, l. c., S. 679.

(Schluß folgt.)

Das Spezziallaboratorium für Gummifabriken.

Von Dr. R. Ditmar, Graz.

Noch vor zirka 10 Jahren hatten nur einige wenige ganz große Gummiwerke für chemisches Laboratorium. Die Koagulation des Kautschukmilchsaftes (Latex) erfuhr durch die Entdeckung neuer kautschukliefernder Pflanzen (besonders in Afrika) und durch die moderne Plantagenwirtschaft (Ceylon) wesentliche Veränderungen. An Stelle der alten natürlichen Koagulationsmethoden treten neue chemische Methoden; diese befanden und befinden sich häufig erst im Versuchsstadium. Der durch diese Verfahren erhaltene Rohkautschuk wurde zur Orientierung der Plantagenbesitzer auf den Markt gebracht und erwies sich häufig als unbrauchbar. Die an die Gummifabriken gelieferten Zusätze und Füllmittel (sowie Zusätze, Faktis, Regenerate etc.) erwiesen sich vielfach als gefälscht, stark verunreinigt oder sonst nicht entsprechend. Dieser Mangel an Standartmustern führte den Gummifabrikanten zur Einsicht, daß eine Prüfung des in der Gummiindustrie benötigten Rohmateriales unumgänglich ist. Eine Folge davon war die Errichtung von öffentlichen Speziallaboratorien (Graz, Berlin, Boston), in welchen die Fabrikanten ihre Materialien unter ständiger Kontrolle haben. Das allein genügte aber nicht. Die Gummifabrikanten wollen einzelnen Spezziallaboratorien nicht alle ihre Angelegenheiten preisgeben und schritten daher zur Errichtung eigener Unternehmungslaboratorien, in welchen ihre Rohprodukte chemisch, ihre fertigen Waren chemisch und mechanisch untersucht werden. Für diese Laboratorien waren Spezialchemiker notwendig, weil den an den Hochschulen und allgemeinen Fachschulen ausgebildeten Chemikern es an der Praxis wenig anzulangen; deshalb wurden Spezialkautschukschulen errichtet, die erste in Graz, eine weitere in Boston. Schließlich errichteten einzelne Materialprüfungsämter ihre Prüfungsabteilungen auch für die Kautschukprüfung (Groß-Lichterfelde b. Berlin). Schwere Verirrungen dabei, besonders bei den mechanischen Prüfungsmethoden an fertigen Vulkanisaten, sind selbstverständlich Begleiterscheinungen stürmischer Entwicklungen. Die moderne Kolloidchemie wird wieder manches aufklären und gutmachen, was im ersten Sturme durch

falschen, einfachen Uebertragen mechanischer Prüfungsmethoden von Kristalloiden auf Kolloide geschehen ist. Dadurch daß der Fabrikant bei Fehlschlägen öfters das Opfer war, wird er sich selbst energisch wehren und zur Errichtung eigener Spezziallaboratorien schreiten. Um ihm Lehrgeld zu ersparen, sollen hier einige Erfahrungen wiedergegeben werden, welche bei der Errichtung solcher Laboratorien gemacht wurden. Ein Speziallaboratorium benötigt vieles nicht, was einem so gerne von Laboratoriumseinrichtungsfirmen aufgeschwätzt wird, und braucht so manches, was diesen Firmen gar nicht liefern können.

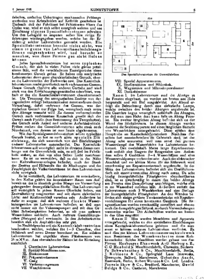
Jedes Speziallaboratorium hat seinen typischen Geruch, der sich in vielen Fällen nicht genau präzisieren läßt, weil die verschiedenen Einzelgerüche einen kombinierten Geruch geben. So haben rein analytische Laboratorien ihren ganz charakteristischen Geruch, ebenso die Laboratorien der Farbwerke usw. Das Kautschuklaboratorium riecht gewöhnlich nach verbranntem Gummi. Dieser Geruch übertönt alle anderen Gerüche und wird stark von den Einrichtungsgegenständen adsorbiert, weshalb er für ein Kautschuklaboratorium charakteristisch ist. Die Trennung der anorganischen Zusätze von der organischen erfolgt bekanntermaßen unter anderem durch Veraschung, dabei verbrennt der Gummi, was den typischen Geruch zur Folge hat, wenngleich auch unter dem Abzuge verascht wird. Zu diesem vorherrschenden Geruch nach verbranntem Kautschuk gesellt sich der Geruch nach Pyridin (zur Bestimmung des Teergehaltes), der Geruch nach Anilin und anderen Aufschließmitteln. Früher rochen die Gummilaboratorien sehr stark nach Nitrobenzol, von diesem ist man heute abgekommen.

Wie das Spezialgummilaboratorium seinen typischen Geruch besitzt, so hat es auch seine spezielle Einrichtung, die sich wesentlich von den Einrichtungen anderer Laboratorien unterscheidet. Das Kautschuklaboratorium soll womöglich nicht im direkten Zusammenhange mit der Gummifabrik sein, es soll frei im Fabrikhofe stehen, so daß von allen Seiten Licht zuströmen kann. Es ist zu vermeiden, daß es sich in der Nähe von Kaltvulkanisieranlagen befindet, auch der Staub der Zusätze und Hilfsstoffe für die Mischungen und die Feuchtigkeit der Vulkanisierräume ist dem Laboratorium nicht zuträglich.

Es ist vorteilhaft, das Laboratorium zu unterkellern, in den Keller gehört ein feuersicherer Raum zum Aufbewahren der in ziemlich großen Menge zur Verwendung gelangenden feuergefährlichen Stoffe. Das Laboratorium soll womöglich in jedem Raume Oberlicht haben, mit Zentralheizung ausgestattet und mit einem elektrischen Licht- und Kraftanschluß versehen sein. Außerdem ist dafür zu sorgen, daß sich mehrere direkte Wasserleitungsrohre im Laboratorium befinden, so daß man nicht immer mit den Vakuumpumpen und mit dem Gebläse Schwierigkeiten bekommt, so oft man mehrere Wasserhähne aufdreht. Auch mehrere Gaszuleitungsrohre (Naturgas) sind erwünscht. In den Arbeitsräumen bewährt sich ein Asphaltboden sehr gut.

Im Nachfolgenden soll ein Kautschuklaboratorium beschrieben werden, welches für 1–3 Chemiker, eine Hilfskraft und einen Diener berechnet ist. Ein solches Laboratorium hat ungefähr einen Flächenraum von 16 m × 9 m. Aus obenstehender Skizze ist die Einteilung ersichtlich.

I. Chemisches Laboratorium
II. Spezial-Maschinenraum.
III. Stinkzimmer
IV. Präparatenkammer
V. Gang
VI. Verbrennungsraum
VII. Waschzimmer



Das Speziallaboratorium für Gummifabriken

VIII. Spezial Apparatenraum.
IX. Studierzimmer und Bibliothek.
X. Wagezimmer und Mikroskopierzimmer
XI. Dunkelzimmer

Raum I. Im Laboratorium sind die Abzüge in die Fenster eingebaut, sie werden am besten aus Holz hergestellt und mit Blei ausgekleidet. Am Abend erfolgt die Beleuchtung durch eine elektrische Lampe, welche zwischen den beiden Abzügen angebracht ist. Die Gasrohre liegen womöglich außerhalb der Abzüge, so daß man zum Hahn dazu kann, falls im Abzug Feuer ist. Ein zweiter länglicher Abzug befindet sich an der Wand des Stinkzimmers. In diesem Abzuge werden dauernd die Soxhletapparate auf einer länglichen Batterie von Wasserbädern untergebracht. Diese spielen eine Hauptrolle im Kautschuklaboratorium. Nachdem dieselben fast ununterbrochen im Gebrauch sind, ist der Abzug sehr anzuraten, weil man sonst den ganzen Wasserdampf der Wasserbäder ins Laboratorium bekommt. Der zweieinhalb Meter lange Experimentiertisch enthält eine Etagere für Reagenzien usw. Außerdem sollen 5 Gashähne, 3–4 Wasserhähne und eine Wasserstrahlpumpe vorhanden sein. Auch ein elektrischer Anschluß und ein kleiner Motor für ein Rührwerk wird zweckmäßig am Experimentiertisch angebracht. In der Mitte des Laboratoriums befindet sich ein Destillationstisch mit einem eventuellen Abzug nach unten. Da sehr häufig feuergefährliche Flüssigkeiten abzudestillieren sind, ist es zweckmäßig in einem der beiden Abzüge am Fenster eine Dampfleitung anzubringen, welche sich in ein Wasserbad einleiten läßt. Außerdem enthält das Laboratorium noch 3 Waschbecken und eine Stellage für feuergefährliche Flüssigkeiten. An den Wänden befinden sich einige größere Trockenschränke mit Reguliervorrichtungen für einen konstanten Gasdruck. Die Reagenzflaschen werden zweckmäßig numeriert und ebenso auch die dazugehörigen Stöpsel, wodurch Verwechslungen vermieden werden. Die Aufschriften werden am besten in das Glas eingeätzt.

Raum II. Hier werden Maschinen und Apparate untergebracht, welche zu den speziellsten Einrichtungen eines Kautschuklaboratoriums gehören und die man sonst in keinem anderen Laboratorium vorfindet. Es sind dies ein kleines Laboratoriumswaschwalzwerk zum Benutzen des Waschverlustes eines Rohkautschuks. Solche Maschinen werden gebaut von den Firmen: Harburger Eisenwerk A.-G. Harburg a. E., C. G. Haubold jr. Maschinenfabrik, Chemnitz, Sachsen, Fr. Schwabenthan & Co., Maschinenfabrik, Berlin, J. Robinson & Co., Springfield Lane Ironworks, Greengate, Salford, Manchester, Gebrüder Arndt, Eisenwerk, Berlin, Robert Werner & Co. Ltd. London, Francis Shaw & Co., Bradford, Manchester, David Bridge & Co., Castleton, Manchester

Weiters ein kleines Laboratoriums-Mischwalzwerk zur Herstellung der Versuchsmischungen, zwei kleinere Vulkanisierkessel mit Dampfzuleitung und eine Vulkanisierpresse.

Außerdem ist es angezeigt einen kleinen 3 Walzen-Kalander einzustellen. Zwischen den Fenstern befindet sich ein





Fig. 1. Laboratoriums-Mischwalzwerk mit Handbetrieb. Fig. 2. Vulkanisierpresse

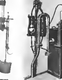


Fig. 3. Kochscher Schwefelwasserstoff-Apparat

Kasten zum Aufbewahren der Formen, welche man am besten aus Eisen oder Zink herstellt. Zweckmäßig läßt man sich in den Formen gleich Ringe von verschiedener Größe einziehen, so daß man die fertig vulkanisierten Proben direkt auf den Reißapparat bringen kann, um Festigkeitsmodul und Tragmodul zu bestimmen.

Raum III. Das Stinkzimmer ist mit einem großen Abzug zu versehen, unter welchem die verschiedenen Experimente ausgeführt werden, welche einen üblen Geruch verbreiten, z. B. die Herstellung der Kautschuknitrosate und des Kautschukbromids. Das Stinkzimmer ist zweckmäßig mit einer doppelten Tür zu versehen. Im Stinkzimmer ist auch ein kontinuierlich wirkender Schwefelwasserstoff-Apparat anzubringen; ein gutes System dieser Art wird von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig unter dem Namen Kochscher Schwefelwasserstoff-Apparat in den Handel gebracht. Derselbe ist in nebenstehender Figur 3 abgebildet.

Alle Zuleitungsrohre, Hähne, Tischplatten, Griffe etc. sind durch Lacküberzug vor chemischen Angriffen zu schützen. Unter dem Abzug befindet sich ein größeres Waschbecken, in das man die stinkenden Flüssigkeiten gleich entleeren kann, ohne sie erst in einen anderen Raum bringen zu müssen.

Raum IV. Der Präparatenraum IV enthält Stellagen, auf welchen die Vorräte an Chemikalien untergebracht werden.

Raum V. Im Gange werden einige Kästen für die Garderobe und zum Aufbewahren der Apparate aufgestellt.

Raum VI enthält einen langen mit einer Eternitplatte versehenen Verbrennungstisch, über welchem auch ein Abzug befindlich zum Ableiten der Verbrennungsgase der Brenner und der Wärme. Man arbeitet zweckmäßig mit einem Dennstedtschen Verbrennungsofen, der verhältnismäßig wenig Aufsicht braucht und gute Resultate gibt.

Raum VII. Der Waschraum wird zweckmäßig vom Laboratorium getrennt. An einer Seite werden Trockenstellagen mit schräg gestellten Hölzern angebracht zum Anhängen und Trocknen der gewaschenen Gläser. Sämtliche Waschmuscheln werden aus Steingut angefertigt, ebenso die Abflußrohre.

Raum VIII. Im Spezial-Apparatenraum werden eine elektrische Zentrifuge, ein Reißapparat und eine Schüttelmaschine aufgestellt. Diese drei Vorrichtungen sind für ein Kautschuklaboratorium unerläßlich und gehören zu den charakteristischen Einrichtungen eines solchen. Ohne Zentrifuge kann man in einem Laboratorium nicht arbeiten, in welchem man mit Kautschuklösungen zu tun hat.¹) Als Schüttelapparat ist ein solcher zu wählen, der gleichzeitig mit einer Heizvorrichtung versehen ist, wie ihn Fig. 4 zeigt.

Die Reißmaschine stellt einen der wichtigsten Apparate im Kautschuklaboratorium vor. Zu empfehlen ist das bekannte Dynamometer von Pinces Brunil in Paris, der Reißapparat von Schopper Dalén in Leipzig und der Reißapparat von Jacques Gaggen.

¹) R. Ditmar: „Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze." Hartleben, Wien (1909). Hinrichsen und Memmler: „Der Kautschuk und seine Prüfung." S. Hirzel, Leipzig (1910).

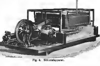


Fig. 4. Schüttelapparat.

heim & Co. in Basel. Außerdem gehören in diesen Raum noch einzelne Spezialapparate, wie der Martens'sche Abnutzungsapparat, eine Uviollampe zur Herstellung von ultravioletten Strahlen zur Prüfung von Ballonstoffen, der Abnutzungsapparat von A. Martens, Pneumatik-Prüfungsapparate[1]) Schoppers Dickenmesser „Automatik", Schoppers Festigkeitsprüfer für Gewebe und Stoffe, Gasdurchlässigkeitsapparat für Ballonstoffe, das Kautschukmikrometer von Paul Altmann, Berlin, der Ditmar'sche Durchschlagapparat für kaltvulkanisierte Gummiartikel, den Altmann'schen Aufschmelzkessel, den Ditmar'schen Oxydationsapparat zur Bestimmung der Oxydierbarkeit von Mischungen, hydrostatische Wagen, der Ditmar'sche Guttapercha-Erweichungsbestimmungsapparat, Durchschlagsapparate usw.

Raum IX. Im Raum IX befindet sich ein Schreibtisch zum Anstellen der Berechnungen, ein Kasten zum Aufbewahren der Mischungsbücher etc. und Stellagen für die Bibliothek. Die für den Kautschukfachmann notwendigen Bücher und Zeitschriften finden sich aufgezeichnet im Werke „Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze". Außerdem sind noch folgende inzwischen erschienene Werke zu empfehlen: „Der Gummiwarenfabrikant", früher Handbuch der Gummiwarenfabrikation, Wilhelm Esch, Hamburg 1910. Selbstverlag d. Verfassers. — India Rubber and its Manufacture. Hubert L. Terry F. I. C. Archibald Constable & Co. Ltd., London, 1907. — Der Kautschuk und seine Prüfung. F. W. Hinrichsen und K. Memmler. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1910. — Analyse du Caoutchouc et de la Gutta-Percha. Marcelin Pontio, Gauthier Villars-Masson et Cie. Paris. — Le Caoutchouc. Amédée Pinel, Librairie polytechnique Ch. Béranger, Editeur Paris et Liège, 1909. — Gummireifen und alles darauf Bezügliche. Ein Buch für die Praxis bearbeitet von R. Ditmar. Verlag A. Hartleben, Wien-Leipzig 1910. — Die Synthese des Kautschuks. R. Ditmar, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1912. — Der Kautschuk. Eine kolloidchemische Monographie. R. Ditmar, Verlag Julius Springer, Berlin, 1912. — Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 3 Bd. G. Lunge. Verlag Julius Springer, Berlin. — Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in 2 Bdn. F. P. Treadwell, Franz Deuticke, Leipzig-Wien. — Gummizeitung, Berlin. — Kunststoffe, München. — Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. — Das Materialprüfungswesen von F. W. Hinrichsen.

Raum X. Im Raum X befinden sich 2 Präzisionswagen auf einer Konsole, die in die Wand eingelassen ist. Von analytischen Wagen sind zu empfehlen: Die Wagen von F. Sartorius in Göttingen, Paul Bunge in Hamburg-Eilbeck, Albert Rueprecht in Wien und von Kuhlmann. In diesem Raume gelangt noch das Mikroskop auf möglichst niedrigem Tische zur Aufstellung. Die besten Mikroskope erhält man bei Karl Zeiß in Jena und bei C. Reichert in Wien. Das Mikroskop ist unbedingt für Ultramikroskopie einzurichten. Ein Paraboloid-Kondensor oder noch besser ein Cardioid sind anzuschaffen. Die Wagen sind von oben durch elektrisches Licht zu beleuchten. Für das Mikroskop empfiehlt sich ein Zeiß'scher Beleuchtungsapparat.

Raum XI. Im Dachzimmer, welches eventuell auch gleichzeitig als photographische Dunkelkammer eingerichtet werden kann, die in einer jeden Fabrik gebraucht wird, ist ein Polarisationsapparat aufzustellen zur Bestimmung der Drehung des Kautschukharzes, um eventuelle Schlüsse auf die Kautschuksorte zu ziehen.

Die sonstigen gewöhnlichen Einrichtungsgegenstände wie Reagenzgläser, Exsikkatoren, Glastrichter, Porzellanschalen, Tiegel, Bechergläser etc. etc., wie sie in jedem chemischen Laboratorium gebraucht werden, bezieht man am besten von irgend einer Fabrik für Laboratoriumsbedarf, so z. B. von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin, W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, Franz Hugershoff, Leipzig, Paul Altmann, Berlin nw. — Die Chemikalien für die Reagenzien müssen absolut rein sein und ist es empfehlenswert, dieselben von E. Merck in Darmstadt, C. A. F. Kahlbaum, Berlin, R. Schering, Berlin, E. de Haën, Chemische Fabrik, Seelze bei Hannover, oder Schuchardt in Görlitz zu beziehen. — Filtrierpapiere, Filter etc. erhält man in vorzüglichen Qualitäten bei Karl Schleicher & Schüll in Düren a. Rh. und Max Dreverhoff in Dresden.

[1]) R. Ditmar: „Gummireifen und alles darauf Bezügliche." Hartleben, Wien, [1910].

Das Linoleum.

Von Dozent Dr. Richard Schwarz in Wien[1])

Mit der Entwicklung und Veredlung der Kulturbedürfnisse laufen die Anforderungen, die menschlichen Behausungen — deren Ausgestaltung ja einen sehr bedeutenden Einfluß auf Gesundheit, Sittlichkeit und das Familienleben ausübt — nach dem neuesten Stande der Wissenschaft und Technik möglichst hygienisch und praktisch einzurichten, parallel. Neben der Innenausrichtung bildet die richtige Wahl des Fußbodenbelages die Sorge des Hausfrau, des viele Räumlichkeiten benützenden Geschäftsmannes, des Hoteliers, der zur Durchführung öffentlicher Bauten bestellten Behörden usw.

Die gewöhnlichen Teppiche, die als gewirkte, geknüpfte, gestickte oder gewebte Decken zum Belegen der Fußböden sowie zur Bekleidung der inneren Wände und Möbel dienen, sind bekanntlich aus Kuh- oder Ziegenhaaren, Schafwolle, Baumwolle, Jute und anderen meist billigen Textilmaterialien hergestellt. Diese Teppiche haben nun zwei bemerkenswerte Nachteile, denen zufolge sie in den letzten Jahren die Konkurrenz eines anderen Fußbodenbelages mächtig zu spüren bekamen. Sie sind nur schwer sauber zu halten und ihre Abnützung ist eine verhältnismäßig recht schnelle. Die Reinhaltung solcher Textilteppiche ist deshalb eine schwierige, weil diese geradezu berufen sind, alles in die Webräume gebrachten Staub und in Verbindung damit die dem menschlichen Organismus gefährlichsten Krankheitserreger in sich aufzunehmen. Die Entfernung des in ihnen eingedrungenen Staubes kann nur durch gründliches Klopfen und Bürsten erfolgen, d. h. durch Arbeiten, die bei sogenannten Spannteppichen (kompletten Zimmerbelagen) wegen der Umständlichkeiten sehr selten, bei größeren Teppichen schon wegen der hiefür nötigen Zeit kaum täglich zu bewerkstelligen sind, ganz abgesehen von dem Schaden, den solche Teppiche bei diesen wiederholten Reinigungsarbeit erleiden. In neuester Zeit ist allerdings durch die „Staubsauger" eine gründlichere und schonungsvollere Reinigung dieser Teppiche möglich; der allgemeinen Anwendung dieser Vorrichtungen stehen eben noch der hohe Anschaffungspreis, bzw. die hohen Kosten dieses Reinigungsverfahrens entgegen.

Daß schon die normale, durch das Begehen der von genannten Textilfasern erzeugten Fußbodenbelagen ver-

[1]) Nach einem im Österreichischen Chemiker-Verein am 22. November 1912 gehaltenen Vortrag.

ursachte Abnützung eine recht große ist, ist eine allgemein bekannte Tatsache und erübrigt es sich dabei, hierüber des näheren zu sprechen. Dieser Abnützungsgrad steigt aber ins Ungemessene, wenn diese Textilteppiche von Füßen begangen werden, deren Beschuhung auf das Gewebe Schnee, Regenwasser, Straßenschmutz u. dgl. überträgt, womit der Anstoß zu einem Fäulnisprozesse gegeben wird. Auch Sportschuhe (mit eisernen Nägeln versehene Fußbekleidungen), ebenso auf schachbrettigen Füßen oder selbst auf metallenen Rollen ruhende Möbelstücke wirken naturgemäß höchst abträglich auf derartige Fußbodenbeläge ein.

Vom hygienischen Standpunkte aus betrachtet, müßte ein Fußbodenbelag vor allem die Vorzüge in sich vereinen, den Fußboden dicht (fugenlos) zu bedecken, durch eine tunlichst geschlossene (porenlose) Oberfläche möglichst wenig Fremdstoffe (Staub usw.) in sich aufzunehmen und diese daraus leicht wieder entfernen zu können. Schließlich vom Kostenstandpunkte aus betrachtet bei verhältnismäßig geringen Anschaffungskosten einer relativ geringen Abnützung unterworfen zu sein.

Diese genannten Vorzüge und noch andere nicht zu unterschätzende Vorteile, zu denen beispielsweise das nette Aussehen, die durch die Vielseitigkeit der Ausmusterung leichte Anpassungsmöglichkeit an den Stil der Inneneinrichtung u. a. m. zählen, weist ein erst seit wenigen Jahren gut eingeführtes Produkt auf, welches heute in hoher Vollkommenheit hergestellt wird und sich eines zunehmenden Absatzes zu erfreuen hat. Es ist dies das Linoleum, über dessen interessante Fabrikation nachstehende Ausführungen einen kleinen Ueberblick liefern sollen.

Der Name Linoleum rührt von dem wichtigsten Bestandteil bei dessen Fabrikation, dem Leinöl, her. Ueber dasselbe wäre nur das Wissenswerteste zu berichten, daß es durch Zerquetschen der von der Flachspflanze erhaltenen Leinsaat („Schlagsaat") in den Oelmühlen gewonnen wird. Je nachdem das darauf folgende Pressen heiß oder warm durchgeführt wird, erhält man ein hellgelbes bzw. gelblichbraunes Oel, welches durch einen eigentümlichen Geruch und Geschmack und insbesondere durch die Eigenschaft, in dünner Schichte, z. B. auf einem Gewebe, aufgetragen, unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft rasch zu einem elastischen, kautschukähnlichen Körper zu erhärten, charakterisiert ist. Das so erhaltene Produkt heißt Linoxyn. Die Eigentümlichkeit des Erhärtens, welche auch andere sogenannte „trocknende Oele" aufweisen und auf welcher die spezielle Eignung des Leinöls für die Linoleumfabrikation beruht, wird doch erhöht, d. h. der Trocknungsvorgang beschleunigt, wenn das Leinöl vorher mit oder ohne gewisse Zusätze (Oxydationsmittel) gekocht wird. Die Hauptprovenienzen für den Bezug des Leinöles bilden Argentinien, die russischen Ostseeprovinzen und Südrußland, ferner Kanada, Indien und Aegypten. Die enorme Verteuerung, die die Leinsaat und im Zusammenhange damit das Leinöl in den letzten Jahren erfuhr, hat die Spekulation dazu geführt, daß auch in den Vereinigten Staaten Nordamerikas größere Landflächen für Leinsaaten bebaut werden; die bisherigen Erfahrungen zeitigten gute Resultate.

Schon seit vielen Jahrzehnten wird das Leinöl, welches man durch das erwähnte Kochen mit Metalloxyden (Bleiglätte, Mennige, Zink- und Manganoxyd) in Firnis verwandelt, zur Herstellung von Wachstuch (Wachsleinwand) verwendet, indem ein Gewebe aus Baumwolle, Flachs oder Jute mit einer solchen Firnisschichte überzogen und dann bemalt, bedruckt und lackiert wird. Der Vorzug der Wachsleinwand, eine völlig geschlossene Oberfläche zu bilden und dadurch eine leichte Reinhaltung des Fußbodens oder sonst damit belegter Flächen zu ermöglichen, sicherte ihr eine schnelle Verbreitung. Allein diesem Vorzuge stehen auch bedeutende Nachteile gegenüber, die sich im Laufe der Verwendung bald fühlbar machten und zur Folge hatten, daß das Anwendungsgebiet doch nur ein beschränktes blieb. Das Wachstuch ist zu dünn, als daß es bei Steinfußböden die unangenehme Kälte abzuhalten vermag; der dünne Firnisüberzug wird leicht brüchig, was eine verhältnismäßig rasche Zerstörung der Wachsleinwand nach sich zieht. Auch ist der von einem Wachstuchbelage hervorgerufene Eindruck nicht ein solcher, um in Räumen, an deren vornehmes Aussehen Ansprüche gestellt werden müssen, Anwendung finden zu können.

E. Galloway gelang es im Jahre 1844, ein stärkeres, kräftigeres Produkt herzustellen, welches gleichfalls als Fußbodenbelag, aber auch zur sonstigen Ausschmückung der Wohnräume dienen sollte. Er brachte es auf der Weltausstellung zu London im Jahre 1862 zur Ansicht des Publikums und nannte es Kamptulicon. Zur Fabrikation desselben bediente er sich eines Gemisches von Kautschuk (und der diesem ähnlichen Guttapercha) mit Kork- und Holzmehl und formte diese plastische Masse auf Walzen zu Platten, die er an der Rückseite mit einem Gewebe auskleidete. Der stets steigende Preis des Kautschuks, die komplizierte Herstellungsweise dieser Fabrikation und nicht zuletzt die geringe Festigkeit und die Empfindlichkeit des Kamptulicons gegen Temperaturänderungen ließen den Erfinder geist nicht zur Ruhe kommen, ein besser geeignetes und vollwertigeres Ersatzprodukt für Teppiche ausfindig zu machen.

Dies gelang dem Engländer Frederick Walton im Jahre 1863 (die erste Patentanmeldung erfolgte bereits im Jahre 1860), indem er vorbehandeltes Leinöl mit Korkmehl, Harzen und Farbstoffen einer mehr oder weniger komplizierten Verarbeitungsweise unterzog und so der Erfinder des Linoleums wurde. Im großen und ganzen hat sich die Linoleumfabrikation nach der Methode von Walton bis auf den heutigen Tag erhalten, was ein Zeichen für die Vollkommenheit ist, bis zu welcher der Erfinder selbst sein Erzeugungssystem ausgearbeitet hat.

Es ist zunächst notwendig, ehe wir auf die Herstellung des Linoleums zu sprechen kommen, die einzelnen Rohmaterialien der Linoleumfabrikation näher kennen zu lernen, um zu verstehen, welchen Zweck eigentlich ihre Mitverwendung hat und wie sie die Eigenschaften des fertigen Linoleums beeinflussen.

Ueber das Leinöl wurde bereits das Wichtigste erwähnt. Wir kommen übrigens gleich beim Beginn der Linoleumfabrikation nochmals darauf zurück. An dieser Stelle sei nur mitgeteilt, daß Versuche, einen Teil des stets teurer werdenden Leinöles durch Holzöl, welches aus den Nüssen eines chinesischen Baumes gewonnen wird, zu ersetzen, ein ebenso negatives Resultat ergaben, wie jene Proben, bei welchen man Spindelöle (Mineralöle) als verbilligenden Zusatz zu Leinöl verwendete.

Der Kork, der einen notwendigen Bestandteil des Linoleums bildet, stammt von der Korkeiche, die große Bestände an der Nordküste Afrikas (Algier) und auch in Spanien bildet. Zumeist wird das Abfallprodukt der Korkstöpselfabriken für die Erzeugung von Linoleum verwendet, seltener die Korkrinde, da letztere sich auch qualitativ für diesen Zweck nicht so vorzüglich eignet wie die Abfälle aus der Korkstöpselfabrikation. Diese Korkabfälle werden in hydraulisch gepreßten, rundlichen Ballen, die mit Eisendraht zusammengehalten werden, an die Linoleumfabriken verkauft. Hier wird der Kork auf Zerkleinerungsmaschinen (sogenannten Korkmühlen) stufenweise bis zu feinstem Pulver (Korkmehl) vermahlen. Dem Kork verdankt das Linoleum größtenteils seine Elastizität. Die große Nachfrage nach diesem



Abfallprodukt hat schon seit geraumer Zeit ein fortwährendes Steigen der Korkpreise zur Folge, weshalb man jetzt vielfach als teilweisen Ersatz statt Korkmehl Holzmehl (Sägemehl), das uns aus den Alpenländern reichlich zur Verfügung steht, bei der Linoleumfabrikation verwendet. Namentlich in dem Falle, bei welchem es sich um die Herstellung von härterem Linoleum oder solchem, das in helleren Farben gewünscht wird, handelt, hat sich das Sägemehl sehr gut bewährt.

Als bindefähige Produkte finden zwei Harze bei der Linoleumfabrikation Verwendung, und zwar das allgemein bekannte Kolophonium oder Geigenharz, eine aus verschiedenen Föhrenarten stammende, gelbe bis braune, glasartig durchsichtige und fast geruchlose Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur spröde, in der Wärme aber, und namentlich im Vereine mit oxydiertem Leinöl eine große Bindefähigkeit besitzt. Ferner ein fossiles, Kaurikopal genanntes Harz, welches in Neuseeland und Australien vorkommt und sich vom Geigenharz dadurch unterscheidet, daß es trüb, bräunlich, mit einer Kreidekruste versehen, fettglänzend, viel härter ist und einen höheren Schmelzpunkt zeigt. Es kommt angenommen, bildet meist nuß- bis faustgroße Stücke und trägt auch zur Härte und Dauerhaftigkeit des Linoleums wesentlich bei.

Ein weiteres Rohmaterial in der Linoleumfabrikation bildet die Jute, eine aus Indien stammende Pflanzenfaser von hell-strohgelber Farbe, die in Form eines, je nach Zweckmäßigkeit dicht oder schütter hergestellten Gewebes, zumeist in Breiten von etwa über 2 m zur Aufnahme des Linoleummasse dient.

Je nach der Färbung, welche die Linoleummasse besitzen soll, werden verschiedene, jedoch nur natürlich vorkommende licht- und wetterechte Erdfarben verwendet, von welchen z. B. für Rot das Eisenoxydrot, für Grün Chromgrün, für Dunkelgrün und Schwarz verschiedene Rußsorten, für weiße, bezw. helle Linoleumsorten das Zinkweiß oder häufiger das billigere und technisch geeignetere Lithopone (ein Gemenge von Schwefelzink und Schwerspat) usw. in Betracht kommen. Die fast ausnahmslos rote Farbe, welche auf der Rückseite des Linoleums, also direkt auf der Jute, zum Schutze gegen etwaige Unterbodenfeuchtigkeit aufgetragen wird, ist Bleiglätte, gewöhnlich mit Benzol oder Benzin (Naphtha)

Abb. 1. Leinöl-Tanks

Abb. 2. Oelkocherei

verdünnt und unter Zusatz von Leinöl zu einem Firnis verarbeitet.

Wenden wir uns nunmehr der fabrikmäßigen Herstellung des Linoleums selbst zu.

Das rohe Leinöl, welches in Barrels geliefert wird, muß vor seiner Verarbeitung einem Reinigungsprozesse unterworfen werden, zu welchem Zwecke es zunächst in große Zisternen gelangt (s. Abb. 1), in welchen es ungefähr drei Monate der Ruhe überlassen wird, damit sich Schmutz und Wasser absetzen können.

Entsprechend abgelagertes Leinöl wird im ersten Verarbeitungsstadium durch mäßiges Erhitzen eingedickt. Zu diesem Zwecke wird es in großen, eisernen Kesseln (s. Abb. 2), die meist mit direkter Feuerung geheizt werden, unter Zusatz von Bleiglätte — in neuester Zeit nimmt man in manchen Betrieben auch Chlorkalk als Oxydationsmittel — langsam und vorsichtig bis auf 200° und darüber erhitzt. Gleichzeitig wird ein Luftstrom durch das Oel geblasen. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Stunden auf dieser Temperatur erhalten wurde, wobei sie sich in gut trocknenden Firnis verwandelt, wird sie etwas abgekühlt und nachher in geräumige, zementierte Gruben befördert, von wo sie durch eine Pumpe in die auf 30 bis 40° erwärmten Oxydierhäuser gelangt.

Diese Oxydierhäuser sind große, luftige und heizbare Schuppen, welche auch bezüglich der besonderen Bestimmung Rechnung tragen müssen. In ihrem Innern befinden sich viele hunderte 90 cm bis 1 m breite und 5 bis 7 m lange Baumwollbänder, die sogenannten „Nesselbahnen“, eng nebeneinander vertikal aufgespannt. Das Leinöl, bezw. der Firnis wird mittels eines darüber hinwegfahrenden Wagens alle 24 Stunden aus großen, hochstehenden Behältern auf die Nesselgewebe geleitet und fließt langsam an den Baumwollbändern herunter. Nach mehreren Monaten bildet sich unter dem Einflusse des Zutrittes von Sauerstoff an diesen Baumwollbändern eine mehrere Zentimeter dicke, gelbe, kautschukartige Schichte, das Linoxyn, welches von den Nesselbahnen entfernbar gemacht, dann abgenommen und weiter verarbeitet wird. Die entfernten Baumwollgewebe werden durch neue ersetzt, worauf das geschilderte Oxydationsverfahren sich wiederholt.

In den Oxydierhäusern wird die Leinölsäure (Linolsäure) zunächst in Linoxynsäure und diese



Abb. 3. Zementkochhaus



weiter in eine höhere Oxydationsstufe, das Linoxyn verwandelt, wobei stechend riechende Gase (aus Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasser usw. bestehend) frei werden. Da der Aufenthalt in diesen Räumen für den Arbeiter bestenfalls nur für wenige Minuten möglich ist, sind sie von außen bedienbar eingerichtet.

Die eingentrockneten Linoxynplatten werden, damit sie nicht aneinander haften, mit Kreidepulver bestreut, zusammengerollt und dann auf einem Walzwerk zerkleinert, wobei auch das feine Baumwollgewebe mit zerrieben wird.

Das nach diesem Verfahren oxydierte Leinöl liefert ein erprobt ausgezeichnetes Linoleum. Es hat zwar nicht an Versuchen gemangelt, den langwierigen Oxydationsprozeß durch eine „Schnelloxydationsmethode" abzukürzen. Aber nur zum Teil waren die diesbezüglichen Versuche von Erfolg gekrönt, denn nicht im entferntesten werden hierdurch die das echte „Walton-Linoleum" welches heute alle modernen Linoleumfabriken der Kulturländer erzeugen und welches als das vollkommenste Fabrikat in allen Fachkreisen gilt, auszeichnenden Eigenschaften erreicht.

Dem englischen Ingenieur William Parnacott in Leeds gelang es im Jahre 1872, durch Erhitzen des Leinöles, unter Zugabe von Trocken- (Oxydations-) Mitteln und Einblasen von heißer Luft, eine sehr elastische, klebrige wegen seiner dunklen Farbe als Schwarzöl bezeichnete Masse zu erhalten, die sogar eine größere Aufnahmefähigkeit für Korkmehl zeigte als das echte Linoxyn und die sich für die Linoleumfabrikation auch als verwendungsfähig erwies. Er benötigte für die Gewinnung dieses Oxydationsproduktes bloß einen Tag, während nach Walton mehrere Monate erforderlich sind. Parnacott verband sich zum Zwecke der Einführung seines Verfahrens in die Praxis mit dem damaligen Kamptulikon-Fabrikanten C. Taylor in Deptford. Das „Parnacott-Taylor-Linoleum" stellt sich zwar viel billiger als jene nach Walton bereitete, allein seine Haltbarkeit ist auch eine viel geringere. Da es ferner eine rauhe Oberfläche und einen unangenehmen Geruch besitzt, haben eine große Reihe von Linoleumfabrikanten diese Fabrikationsmethode längst wieder aufgelassen. Erwähnenswert ist auch, daß das auf diese Weise hergestellte Linoleum, unter dem Namen „Taylor" bekannt, im Gegensatz zu dem echten Walton-Linoleum leichter bricht, sich überhaupt nicht so schmiegsam zeigt wie das echte Walton-Linoleum und speziell während der kalten Jahreszeit dem Belegen oftmals große Schwierigkeiten entgegenstellt. Der größere Brüchigkeitsgrad und das leichte Erstarren durch Kälteeinfluß sind in erster Reihe auf die dem Leinöl zugesetzten Trockenmittel zurückzuführen.

Manche Fabriken haben im Kampfe mit der in den letzten Jahrzehnten besonders erweiterten Konkurrenz sich dazu entschlossen, eine zwischen dem echten Walton-Linoleum und der billigeren, aber auch weniger dauerhaften „Taylor"-Qualität gelegene Mittelsorte auf den Markt zu bringen, die ursprünglich mit dem treffenden Namen „Medium" bezeichnet wurde. Auch unter den Namen „Universal", „Monopol", u. s. w. traten solche Zwischensorten auf den Plan, konnten sich aber nicht recht durchringen, weil all diesen Qualitäten, die durch geringeren Leinöl- und Korkmehlgehalt eine Verbilligung der Fabrikationskosten erfuhren, jene Vorzüge abgehen, die das echte Walton-Linoleum auszeichnen.

Diese Mangelhaftigkeit hat es auch dazu gebracht, daß die Bauämter Deutschlands, welche Linoleum in weitestgehendem Maße verwenden und über reiche Erfahrungen verfügen, die Bestellung von Mittelsorten, mögen sie nun „Medium" oder wie immer heißen, bei allen öffentlichen Bauten verboten haben.

Das Linoxyn wird weiterhin im Zementkochhaus (s. Abb. 3) zu sogenanntem Linoleumzement verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird das zerkleinerte Produkt in Zementkochern, die bereits das vorher verflüssigte Kolophonium enthalten, eingetragen, mit auf Kugelmühlen fein gemahlenem Kaurikopal versetzt und das Ganze zusammengeschmolzen. Die Zementkocher sind große, doppelwandige Kochgefäße, die mit Dampf von sechs bis zehn Atmosphären Spannung geheizt werden und mit einem kräftigen, horizontal liegenden Rührwerk versehen sind. Die Zusätze dienen, wie bereits bei den Rohmaterialien erwähnt, als Bindemittel, erhöhen aber gleichzeitig auch die Geschmeidigkeit und den Glanz des Produktes. Nach Beendigung des ein bis fünf Stunden dauernden Schmelzprozesses kommt der fertige Linoleumzement auf eine Zweiwalzmaschine, an deren kalten Walzen er hängen bleibt, um von dort mit Hilfe eines Abstreichmessers von einem Arbeiter in mit Kreide bestrichene Blechkasten befördert zu werden. Dann wird das Produkt noch gewogen, nach erfolgter Abkühlung auf einem Wagen in Form von Kuchen nach einem Lagerraum gefahren, wo es mehrere Wochen liegen gelassen wird. Unmittelbar nach seiner Bereitung ist der Linoleumzement dunkelbraun, weich und klebrig, durch mehrwöchentliches Lagern, welches für den Reifungsprozeß notwendig ist, treten aber sehr günstige Veränderungen ein, indem er zähe, härter und weniger klebrig wird.

(Schluß folgt.)

Wachs-Ersatzstoffe.

Von E. J. Fischer.

Unter dem Namen Wachs ist seit den ältesten Zeiten ein ganz bestimmtes Naturerzeugnis bekannt, welches wegen seiner ausgezeichneten Eigenschaften für zahllose gewerbliche und andere Zwecke von großer Bedeutung geworden ist. Dieses Produkt ist das von der Honigbiene Apis mellifica, abgesonderte Bienenwachs. Seine charakteristischen Eigenschaften sind die bei gewöhnlicher Temperatur leichte Form- und Knetbarkeit und Klebrigkeit, ohne dabei zu schmieren, wodurch es von den ihm nahestehenden Fetten physikalisch unterschieden ist. Da eine Anzahl anderer Naturprodukte, aber auch künstlich hergestellter Mischungen den typischen Charakter des Bienenwachses besitzt, so ist auch für diese Produkte in vielen Fällen die Bezeichnung Wachs gewählt worden. Dieser Gattungsbegriff der Körper von den äußeren Kennzeichen des Bienenwachses ist jedoch wissenschaftlich keineswegs gerechtfertigt, da nach diesem Gesichtspunkte Stoffe von sehr verschiedener Zusammensetzung nebeneinander gestellt werden müssen. Im chemischen Sinne werden unter Wachsen natürliche, aus höheren Fettalkoholen, Estern derselben und freien höheren Fettsäuren bestehende, feste, aber auch flüssige Gemenge verstanden, die daher ihrer äußeren Beschaffenheit nach oft erhebliche Abweichungen von den Eigenschaften des Bienenwachses aufweisen. Nach der Art ihrer Produzenten lassen sich ferner die Wachse in Tier-, Pflanzen- und sogenannte Mineralwachse einteilen. Endlich kann auch das Verwendungsgebiet der einzelnen Wachse, namentlich der künstlich hergestellten Wachsmischungen, einen weiteren Einteilungsgedanken ergeben. In der vorliegenden Abhandlung soll nur auf die Surrogate der wichtigsten Vertreter der Tier- und Pflanzenwachse sowie einige Kunstwachsarten für spezielle Zwecke, ohne besondere Berücksichtigung der angegebenen Einteilungen, etwas näher eingegangen werden.

Da die Wachsarten, besonders das Bienenwachs, vermöge ihrer wertvollen Eigenschaften auf zahlreichen technischen und anderen Gebieten vielseitige Verwendung finden und demnach nicht zu den billigen natürlichen Rohstoffen zu zählen sind, sowie größeren Preissteigerungen unterliegen, so stellte sich bald das Bedürfnis ein, für jene Materialien, wie es bei fast allen teueren Rohstoffen der Fall ist, Ersatzprodukte ausfindig zu machen. Zu diesem Zwecke wurden auch bald andere Naturstoffe vorgeschlagen, die das eine oder andere Wachs für bestimmte Anwendungsgebiete ersetzen sollten. Auffallend erscheint es aber, daß die Tätigkeit der Erfinder in der Herstellung von künstlichem Wachs bisher nicht allzuviel und nur wenig erfolgreich Gebliebenes geleistet hat. Die meisten auf die Erzeugung von Kunstwachs erteilten Patente rühren von französischen Erfindern her. In den letzten Jahren wurden auch mehrere neue wachsliefernde Pflanzen aufgefunden, deren Erzeugnisse bereits in den Handel gelangt sind.

Die künstlich hergestellten Wachsersatzmittel sind Mischungen von Zeresin (Mineralwachs) mit Harzen, insbesondere Kolophonium, oder mit Japanwachs, Stearinsäure, Talg, oder von Weichparaffin mit Zeresin, Montanwachs, tierischen Wachsen, Pflanzenwachsen usw. Aus den neuerdings technisch hergestellten Aldehyden, Amiden und Ketonen höherer Fettsäuren, z. B. Stearinsäureamid, Stearinsäure, Stearon, lassen sich durch Vereinigung mit weichen Harzen, Paraffin, Oelen usw., in geeigneten Verhältnissen Produkte erzeugen, welche in mancher Beziehung mit dem Bienenwachs verwandt sind und wie dieses Verwendung finden können. Die Eigenschaften der Kunstwachse stimmen größtenteils nur in einigen Punkten mit denen der betreffenden Naturwachse, welche sie für einen bestimmten Zweck ersetzen sollen, überein, während sie für alle Verwendungsgebiete der natürlichen Wachse nicht in Frage kommen, da die Surrogate häufig mit verschiedenen Fehlern behaftet sind, z. B. zu stark klebende, schmierende, beim Lagern aber brüchig und spröde werdende Massen bilden.

Von den tierischen Wachsen ist das Bienenwachs das wichtigste. Es ist das Wachs aller Wachse, welches die Gruppe der Wachse typisch vertritt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Bienenwachs europäischer und der meisten außereuropäischen Länder in der Hauptsache aus einem Gemisch von Myricin (palmitinsaurem Myricylester) und freier Cerotinsäure, etwa im Verhältnis von 86:14 nach v. Hübl und Hehner. Nur das ostindische Bienenwachs oder Gheddawachs ist nach den neuesten Untersuchungen von A. Lipp und E. Kuhn (Journ. f. praktische Chemie 86 [1912] 184—191) vorwiegend aus den Estern des Cerylalkohols zusammengesetzt. Andere natürliche Bienenwachsersatzmittel, gleichfalls von Insekten stammend, sind das Meliponen- und Trigonawachs, welche Wachsarten von stachellosen Bienen erzeugt werden, ferner das Hummelwachs, das nach W. Sundwik (Chem. Zentralbl. 1907 II 1883) einen höheren Alkohol den Psyllostearylalkohol $C_{33}H_{68}O$ enthält, sowie das chinesische Insektenwachs, welches das Produkt der Coccus pela, einer in China auf verschiedenen Bäumen, insbesondere der chinesischen Esche (Fraxinus chinensis Roxb.) lebenden Lackschildlaus darstellt. Während die von den bienenartigen Insekten erzeugten Wachsarten in ihren Eigenschaften natürlich dem eigentlichen Bienenwachs näher stehen, ist das chinesische Insektenwachs bereits von erheblich abweichenden Eigenschaften, indem es mehr krystallinisch, spröde und bröcklich erscheint und einen höheren Schmelzpunkt (81—82° C) als das Bienenwachs (ca. 63° C) besitzt.

Von wachsartigen Stoffen des Pflanzenreiches wurden zum Ersatz für Bienenwachs das sogenannte Japanwachs und das Myrten- oder Myricawachs vorgeschlagen. Beide Pflanzenprodukte sind im chemischen Sinne als wirkliche Fette aufzufassen, da sie wie diese in der Hauptsache aus Glyzeriden höherer Fettsäuren zusammengesetzt sind. Das Japanwachs, welches aus den Beeren von Sumachbäumen, z. B. Rhus succedanea, durch Auspressen oder Auskochen mit Wasser gewonnen wird und im Handel in gelblich weißen muschelbrüchigen Tafeln erscheint, ist zwar ebenso wie das Bienenwachs knetbar und diesem auch in anderen Eigenschaften sehr ähnlich, wegen seiner Veränderlichkeit an der Luft jedoch nicht für alle Zwecke geeignet, obgleich es zur Zeit etwa für den dritten Teil des Preises vom Bienenwachs zu erhalten ist. Das Myricawachs, aus den Beeren von Myrica cerifera gewonnen, besteht nach W. R. Smith und Fr. B. Wade (The Journ. of the Americ. Chem. Soc. 1903) in der Hauptsache aus Palmitin und bildet eine grünlich gefärbte, welche bei 48° C. bereits schmelzende wachsartige Masse. Letzteres Produkt dürfte, da es nur in sehr geringen Mengen auf den Markt kommt und ohne härtende Zusätze dem Bienenwachs in seinen Eigenschaften nur wenig gleicht, kaum eine Aussicht als natürliches Surrogat desselben haben.

Außer den genannten Pflanzenwachsen kommen noch einige aus bituminösen Substanzen künstlich hergestellte wachsartige Stoffe als Ersatzmittel für Bienenwachs in Frage. Die Schwelkohle, eine besonders bitumenreiche Abart der Braunkohle, das amerikanische

Erdöl, die schottischen Schieferöle, liefern z. B. bei ihrer trockenen Destillation neben Ölen Paraffinmassen, welche nach dem Reinigen und Pressen Paraffin von mehr oder weniger großer Härte ergeben. Nur weichere Paraffinsorten, etwa vom Schmelzpunkt 48—50° C. (Pereffinewachs), stehen hinsichtlich ihrer Plastizität dem Bienenwachs nahe, doch fehlt ihnen das dem Bienenwachs eigene Klebe- und Haftungsvermögen und den verschiedenen Unterlagen. Erheblich mehr in seinen Eigenschaften mit dem Bienenwachs verwandt ist das Zeresin oder Mineralwachs. Dieses Produkt wurde zuerst fabrikmäßig nach dem D. R. P. 9110 von H. Ujhely durch Raffination von Ozokerit oder rohem Erdwachs derart gewonnen, daß dieses, in Kohlenwasserstoffen oder Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Knochenkohle oder Schwärze oder ein Gemisch beider filtriert wurde. Jetzt erfolgt seine Herstellung meist durch Behandlung des nur gereinigten Erdwachses mit Schwefelsäure, wobei ein schwarzes, wachsartiges Nebenprodukt, der Zeresinasphalt, erhalten wird. Das so erzeugte Zeresin bildet weiße bis gelblichweiße, wachsähnliche, geruchlose Massen. Es dient zu zahlreichen technischen Zwecken, bei denen sonst Bienenwachs zur Verwendung gelangt. Größere Mengen von Zeresin verbraucht die Elektrotechnik bei der Herstellung von Isoliermaterialien, ferner wird es zur Erzeugung künstlicher Bienenwaben, zu Imprägnierungsmassen usw. benutzt. Nicht unbedeutende Zeresinmengen werden auch zum Verfälschen von Bienenwachs verwendet. Durch Zusatz von gewissen Riechstoffen wird dem das Bienenwachs-Aroma, durch künstliche Farbstoffe die natürliche Färbung jenes Wachses verliehen.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Bienenwachs-Ersatzmittels aus Ozokerit gibt Ch. O. Clemens im D. R. P. 27315 an. Dem geschmolzenen Ozokerit werden je nach der Natur des zu erzeugenden Produktes 5—20% Schwefelblüten zugesetzt, und dem erhaltenen Gemenge noch 10—100% Harz (Kolophonium), Paraffin, gewöhnliches Wachs oder sonstige reine Kohlenwasserstoffe ähnliche Wachsarten. Das Erzeugnis soll insbesondere zum Wichsen von Möbeln, Parkettfußboden, Ledergeschirren usw. Verwendung finden. Soll es von weißer oder hellgelber Farbe sein, so wird an Stelle des rohen Ozokerits das aus diesem nach dem in der gleichen Patentschrift angegebenen Bleichverfahren gewonnene Zeresin mit Harz, Wachs usw. gemischt. Der nach diesem Patent hergestellte Kunstwachs neuer der Erfinder Cire Peinimann.

Von anderen bituminösen Stoffen, aus welchen wachsähnliche Körper erzeugt werden können, seien nur Torf und Lignit genannt. Der durch Extrahieren mit Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, aus Torf erhaltene wachsartige Körper ist schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen, so z. B. von R. Zaloziecki und J. Hausmann (Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, 1141). Beide Forscher stellten aus 1 t Torf ungefähr 1 kg eines dunkelgelben bis braunen Wachses dar, welches Ester des Alkohols $C_{24}H_{50}O_2$ enthielt. E. Boehmer-Preeslg teilt im Franz. P. 338733 die Gewinnung von Torfwachs mit. Torf, Lignit oder ähnliche Bitumina werden mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol oder Aether, bei möglichst geringer Wärme extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterläßt der betreffende Auszug ein hartes, knetbares und nicht unangenehm riechendes Wachs vom spezif. Gewicht über 1,0 und höherem Schmelzpunkt.

Aus der Reihe der patentierten Verfahren zur Erzeugung von bienenwachsähnlichen Gemischen sollen zunächst die in der betreffenden Patentliteratur einen breiteren Raum einnehmenden französischen Patente in chronologischer Folge ihrem Inhalt nach kurz mitgeteilt werden.

Nach dem franz. Pat. 169203 von Rutten wird ein Bienenwachsersatzgut erhalten, indem natürlicher Talg, Talgdestillate mit alkalischen Erden allein oder Gemenge dieser mit Potasche oder Soda bei geeigneter Temperatur verseift werden; es kann auch der durch Zusatz von Kalk oder anderen alkalischen Erden zu Wollwaschwässern erhaltene Niederschlag der gleichen Behandlung unterworfen werden. Das entstandene vom Erfinder Ceresid genannte Produkt soll eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Bienenwachs besitzen, wie dieses durch die Handwärme erweichen und an der Sonne gebleicht werden können. Seine Verwendung ist z. B. für Polierzwecke, zu Appreturmassen, als Parkettwachs sowie zur Herstellung von Wachsfarben gedacht. Dieses im chemischen Sinne als ein Kalkseifengemisch zu betrachtende Surrogat dürfte jedoch nur von begrenzter Haltbarkeit sein, insbesondere von Säuren leicht zersetzt werden, daher als Wachsersatzstoff kaum in Frage kommen. Im französ. Patent 185329 gibt Robert die Herstellungsmethode eines Bienenwachsersatzes an, die darin besteht, daß Pflanzenwachse, wie z. B. Myrica-, Japan- oder Karnaubawachs, zum Schmelzen erhitzt und darauf mit einer beliebigen Menge Talg oder Wollfett innig vermischt werden. Das nach dem Erkalten gebildete Material soll die Eigenschaften des Bienenwachses besitzen und billiger als dieses sein. Anzunehmen ist aber mit ziemlicher Sicherheit, daß dieses Kunstwachs eine erheblich geringere Plastizität als Bienenwachs, außerdem aber ein starkes Klebvermögen besitzen muß.

Nach mehreren Patentvorschriften sollen im wesentlichen Mischungen von Paraffin mit Harz, Pflanzenwachs oder Ölen als Wachsersatzmittel Verwendung finden. Die von C. Gg. Fr. A. Sabatoe und A. H. Moreau im französ. Pat. 199985 angegebene Vorschrift lautet: 100 Gewichtsteile Paraffin, 50 G. Kolophonium (helles) und 5 G. gefärbter Talg werden zusammengeschmolzen. Das nach dem Erkalten entstandene Produkt soll für viele technische Zwecke, insbesondere als Fußbodenwachs geeignet sein. Um ein etwas härteres Wachs zu erhalten, kann noch etwas Karnaubawachs hinzugesetzt werden. Eine in allen Fällen das Bienenwachs ersetzende Masse soll nach der folgenden, P. Fornkise durch das französ. Pat. 328937 geschützten Vorschrift erzeugt werden können: 45 Gewichtsteile Paraffin werden mit 30 G. weißem Japanwachs, 10 G. Kolophonium, 10 G. weißem Pech, 5 G. Talg auf dem kochenden Wasserbade unter stetigem Umrühren zusammengeschmolzen, mit 0,03 G. gelbem Teerfarbstoff gefärbt und mit 0,1 G. Wachsparfüm versetzt. Das fertige Surrogat soll hauptsächlich als Möbel- und Parkettwachs gebraucht werden, aber auch zur Fabrikation von Wachskerzen und Wachsfirnissen dienen. An Stelle des Paraffins kann auch Ozokerit oder eine Mischung von Vaseline und Ozokerit Benutzung finden. Aehnlich dem zuletzt erwähnten Verfahren ist das von M. L. Dolabeye im französ. Pat. 331714 beschriebene. Der Erfinder erhitzt zunächst eine aus Paraffin (z. B. 425 Teilen) und Kolophonium (545 T.) bestehende Mischung, bis beides völlig geschmolzen ist, ohne jedoch dabei über 120° C. hinauszugehen. Hierauf wird farbloses Mineralöl (Vaselinöl), z. B. 30 Teile, vorsichtig und unter beständigem Umrühren hinzugefügt. Durch Einrühren von 0,5 Teilen in Alkohol suspendiertem Kadmiumgelb oder von in Alkohol, Azeton oder Terpentinöl gelöstem gelben Teerfarbstoff wird die Färbung des natürlichen Bienenwachses nachgeahmt. Von anderen Rohstoffen können auch Stearin, Harze, Fette usw., statt Mineralöl auch Terpentinöl benutzt werden. Das Erzeugnis dieses Verfahrens soll, wenn es ungefähr nach dem angegebenen Gewichtsverhältnis bereits fabriziert wurde, mit dem Bienenwachs große Aehnlichkeit besitzen und ungefähr dessen spezif. Gewicht und Schmelzpunkt aufweisen.



Den Bienenwachsersatz von H. E. A. Vettmann wird nach dem franz. Pat. 347 493 in ähnlicher Weise wie das vorhergehende Produkt hergestellt. In der Patentschrift werden folgende 4 Vorschriften angegeben:

I. Paraffin	35 kg		II. Paraffin	35 kg	
Japanwachs	25 „		Japanwachs	25 „	
Karnaubawachs	15 „		Karnaubawachs	15 „	
Kolophonium	10 „		Weißes Pech	20 „	
Weißes Pech	10 „		Talg	5 „	
Talg	5 „				
III. Paraffin	35 kg		IV. Paraffin	55 kg	
Japanwachs	25 „		Japanwachs	25 „	
Karnaubawachs	15 „		Karnaubawachs	15 „	
Kolophonium	20 „		Talg	5 „	
Talg	5 „				

Die genannten Rohstoffe werden auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen, und zur geschmolzenen Mischung noch Farbstoff und Parfüm hinzugefügt. Bei den nach diesem Verfahren erzeugten Surrogaten werden sehr wahrscheinlich die bei dem Bienenwachs so besonders ausgeprägten plastischen Eigenschaften vermißt werden; einzelne Gemische dürften auch noch einige Zeit eine spröde Beschaffenheit annehmen.

Ein sonderbares Gemenge ist das nach dem Franz. P. 438 508 und Zus.-P. 15 782 von St. J. Soovegeot hergestellte Kunstwachs. Zur Erzeugung von 600 g desselben sollen nach der Patentschrift folgende Stoffe miteinander vermischt werden: Kolophonium (300 g), Stearin (75), Petroleumbenzin (75), Aluminiumoleat (12), Anilin (5), Alkohol von 90° (10), Ammoniakgummi (5), lauwarmes Wasser (150) und wässeriges Ammoniak (90). Das Zusatzpatent enthält die Vorschrift: Kolophonium (300 g), Paraffin (150), Alkohol von 90° (75), Anilin (3), kaltes Wasser (100). Das Fabrikat soll als Möbel- und Parkettwachs, für Gravierzwecke, zu Formmassen usw. Verwendung finden.

Aus der deutschen Patentliteratur können außer dem bereits früher angeführten Verfahren von Chemnitz nur noch zwei weitere Verfahren zur Herstellung von Bienenwachsersatzstoffen mitgeteilt werden. Das eine, E. Schlinemann in Hamburg als D. R. P. 101 222 geschützte Verfahren besteht darin, daß Mischungen aus Paraffin oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen und Kunstharzen, z. B. Kolophonium, von beliebigem Verhältnis auf ca. 90° C. erhitzt werden, worauf durch die geschmolzene Mischung solange atmosphärische Luft gepreßt wird, bis eine Ausscheidung von unlöslichem Harz nicht mehr stattfindet und die Masse einen eigenartigen wachsähnlichen Geruch angenommen hat. Hierdurch wird das Harz in eine Form übergeführt. Das resultierende Produkt wird sodann noch mit Wasserdampf gekocht und mit geringen Mengen harter Kohlenwasserstoffe vermischt, event. noch gebleicht. Es stellt eine wachsartig aussehende, knetbare, nicht klebende Masse dar, die das Bienenwachs und das Zeresin ersetzen soll. Statt atmosphärischer Luft kann auch gemäß D. R. P. 102 363 reiner Sauerstoff oder Ozon Verwendung finden, wodurch die Wirkung eine raschere ist.

Ein mineralisches, gleichfalls als Bienenwachssurrogat zu verwendendes Fett will St. J. Smovng[illegible] nach dem D. R. P. 238 542 dadurch gewonnen haben, daß eine innige Mischung von Steinkohlenteer, pulverförmigem Koks, gebranntem Kalk und Wasser in Gaswerkretorten bei 800—1000° C. destilliert wird. Bei vierstündiger Destillation entstehen z. B. aus einem Gemisch von 100 kg Koksstaub oder Sägespänen, 50 kg Steinkohlenteer, 5 kg gebranntem Kalk und 15 kg Wasser neben Koks und brennbaren Gasen 22,5 kg eines wachsartigen Mineralfettes, welches das Bienenwachs in manchen Fällen ersetzen soll und außerdem in der Lack- und Firnisfabrikation angewendet werden kann.

Ein anderes wichtiges tierisches Wachs ist das Wollfett. Es wird aus den alkalischen Waschwässern der Schafwolle als Nebenprodukt abgeschieden oder auch durch Extraktion der rohen Wolle mittels Lösungsmitteln erhalten. Im ungereinigten Zustande erscheint es als eine dunkelbraune, stark klebende, harzige, schwer verseifbare, unangenehm riechende Masse, die ihrer Zusammensetzung nach zu den Wachsen gezählt werden muß. Die einzelnen Bestandteile des Wollfettes sind noch nicht völlig bekannt, es steht jedoch fest, daß es im wesentlichen aus Fettsäureestern des Cholesterins und Isocholesterins neben freien Fettsäuren und höheren Alkoholen besteht. Da das Wollfett den billigen Wachs darstellt und nur geringen Preisschwankungen unterworfen ist, so liegt keine Notwendigkeit vor, nach Ersatzmitteln für dieses Material zu suchen. Das rohe Wollfett wird zur Bereitung von Schmierfetten, Kabelisoliermassen usw. benutzt. Die größte Menge desselben wird jedoch nach zahlreichen Verfahren gereinigt und in verschiedene wertvolle Bestandteile, z. B. Wollwachs nach dem D. R. P. 56 613 von B. Jellé und L. Darmstaedter, zerlegt.

(Schluß folgt.)

Referate.

A. Tondinch und W. Sobetti: Ueber eine Methode zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile des Rohkautschuks. (Gummiztg. 26, S. 2076—2081 [1912].)

Um ein Verfahren zur direkten Bestimmung des Kautschuks auszuarbeiten, stellten die Verfasser Versuche an, den Kautschukkohlenwasserstoff aus Rohkautschuk in möglichst reiner Form zu erhalten. Im Pentalin genannten Pentachloräthan fanden sie ein Mittel, das bei verhältnismäßig niedriger Temperatur den Kautschukkohlenwasserstoff mit den Harzen löst, während die stickstoffhaltigen Bestandteile ungelöst zurückbleiben. Es zeigte sich, daß der aus der Lösung gewonnene Kohlenwasserstoff praktisch stickstofffrei war. Auf dieser Beobachtung begründeten die Verfasser folgende Methode zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile des Rohkautschuks: 2,5 g des trockenen Rohkautschuks werden in einen Erlenmeyerkolben von ca. 500 ccm Inhalt gebracht und mit 60—80 ccm Pentachloräthan übergossen. Die Öffnung des Kolbens wird durch einen Wattepfropfen geschlossen und darauf wird die Mischung in einem Trockenschranke ca. [illegible] Stunden auf 80 C° erwärmt, bis alle Kautschukteile gelöst sind und eine dünnflüssige, homogene Mischung entstanden ist. Ueberwältigen [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] an der Oberfläche der Flüssigkeit. Man filtriert dann durch ein gewogenes Filter und wäscht mit Chloroform nach oder man extrahiert das zusammengefaltete Filter im Soxhletapparat mit Chloroform. Das Filter wird darauf im Vakuumexsikkator getrocknet und gewogen. Nun wird das Filter in einen Kjeldahlkolben übergeführt und durch Zersetzung mit Schwefelsäure usw. der Stickstoffgehalt der unlöslichen Bestandteile des Kautschuks ermittelt. Bei ihren weiteren Versuchen konnten die Verfasser feststellen, daß die so erhaltenen stickstoffhaltigen Bestandteile des Kautschuks eigentliche, überzeugende Eiweißreaktionen nicht geben, und daß es sich dabei wahrscheinlich um Substanzen handelt, die man nicht als eigentliche Eiweißkörper betrachten kann.

F. Kirchhof: Versuche zur direkten Bestimmung des Kautschuks mittels Brom. (Gummiztg. 27, S. 9 [1912].)

Bei früher ausgeführten Versuchen, die der Verfasser in ähnlicher Weise ausführte, wie sie W. Vaubel (Gummiztg. 26, Nr. 07 [1912]) angestellt hatte, konnte F. Kirchhof beobachten, daß die Reaktion keinen scharfen Endpunkt besitzt und daß die vom Kautschuk absorbierte Brommenge wesentlich von der Einwirkungsdauer der Bromierungslösung abhängig ist. Die auftretenden Mengen Bromwasserstoff entsprachen in keinem Falle der von W. Vaubel aufgestellten Gleichung. Die Menge des abgeschiedenen Bromwasserstoffs hängt im wesentlichen von der Temperatur [illegible] [illegible]

ab. Aehnliches gilt für die Versuche, die mit vulkanisiertem Kautschuk vorgenommen wurden.

E. Memmler: Gegenwärtiger Stand der mechanischen Kautschukprüfung nach den im Königlichen Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde gewonnenen Versuchserfahrungen (Mitteil. des Internat. Verb. f. die Materialprüfung der Technik Bd. II Nr. 9).

H. Loewen: Zur Theorie des Vulkanisations des Kautschuks. (Zeitschr. f. angew. Chem. 25 S. 1153—1160 [1912].)

Der Verfasser erörtert zunächst die älteren Ansichten über den Vorgang der Heißvulkanisation des Kautschuks und unterzieht sodann die Arbeit Wo. Ostwalds (Zeitschr. f. Chem. und Ind. der Kolloide 1910 S. 136) über das gleiche Thema einer kritischen Betrachtung. Wo. Ostwald vertrat darin den Standpunkt, daß sich die bei der Heißvulkanisation beobachteten Erscheinungen durch die Annahme eines Adsorptionsvorganges befriedigend erklären lassen. Demgegenüber kommt H. Loewen zu dem Schlusse, daß die Gründe, die Wo. Ostwald für eine adsorptions-theoretische Auffassung anführt, ebensogut für eine rein chemische Auslegung des Vulkanisationsprozesses sprechen. Zu Gunsten einer rein chemischen Erklärung desselben spricht u. a. die Tatsache, daß der gebundene Schwefel des Kautschuks mehr oder weniger vollständig in seine Derivate, wie Bromid und Nitrosit übergeht.

H. Loewen: Zur Theorie der Vulkanisation. (Zeitschr. f. angew. Chem. 25 S. 1553—1557 [1912].)

Spence und Scott (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 8, S. 304—9, S. 300 [1911]) hatten auf Grund ihrer Arbeiten über die Theorie der Vulkanisation folgende Schlüsse gezogen: 1. Der gebundene Vulkanisationsschwefel ist chemisch mit dem Kautschuk verbunden und nicht nur von ihm absorbiert. 2. Eine Schwefeladsorption findet bei der Vulkanisation statt. Diese Adsorption ist aber auf den ungebundenen freien Schwefel beschränkt und erstreckt sich nicht auf den gebundenen Schwefel. 3. Der sogenannte freie Vulkanisationsschwefel besteht in Wirklichkeit aus adsorbiertem Schwefel und einer größeren oder geringeren Menge von „freiem" Schwefel, die von den Vulkanisationsbedingungen abhängt. Diese Schlüsse wurden aus Versuchen über die Extraktion des Schwefels aus vulkanisiertem Kautschuk gezogen. Die Tabellen und Kurven, die von Spence und Scott aus ihren Versuchen aufgestellt wurden, gestatten aber nach Ansicht des Verfassers weder die Vorstellung zweier sich grundsätzlich unterscheidender Formen des ungebundenen Schwefels, noch überhaupt die Annahme von Adsorption, weil das verschiedene Verhalten nicht durch die Natur des Schwefels, sondern durch die Menge des angewandten Agens verursacht wird. Die die gesamten extrahierten Schwefelmengen darstellenden Kurven haben zwar äußerlich grobe Aehnlichkeit mit Adsorptionskurven, es fehlt ihnen aber jede nähere Beziehung zu diesen. Adsorptionsisothermen stellen nämlich gemäß der Gleichung $c = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$ die Beziehung der Menge der absorbierten Substanz (c) zur Anfangskonzentration (c') dar, während die Kurven von Spence und Scott nur den Verlauf der Schwefelabnahme nach der verschiedenen Anzahl der Extraktionen wiedergeben und zwar ohne jede Beziehung zwischen Anfangs- und Endkonzentration. Konstruiert man aber aus den gegebenen Zahlen „Adsorptionsisothermen", so erhält man Kurven, die niemand für „typische Adsorptionskurven" halten wird.

F. E. Whitley: Ueber ein Prüfungsverfahren für Vollreifen. (India Rubber Journ. 1912 S. 943—944 [1912].)

Die Koagulation, ihre Technik und Chemie. (India Rubber World 1912 S. 527 324.)

M. H. Hunterwell: Die Wasserstoffdurchlässigkeit gummierter Ballonstoffe. (India Rubber World 1912 S. 413.)

Chéneveau und Heim: Mechanische Prüfung von Kautschuk. (India Rubber Journal 1912, S. 496.)

P. Hoffmann: Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Radreifen. (Gummiztg. 26, S. 1486 [1912].)

E. Memmler und A. Schob: Beiträge zur Frage der mechanischen Weichgummiprüfung. (Gummiztg. 27 S. 2—7 [1912].)

Als Radbereifungsmaterial, beispielsweise für Automobile erfährt der Gummi eine Druckbeanspruchung, der sich eine andere mechanische Abnutzung durch das Straßenbaumaterial hinzugesellt. Die Verfasser beschäftigten sich mit der Frage, in welcher Weise zweckmäßig das Material für derartige Gummibereifungen mechanisch zu prüfen ist. Versuche mit Ringen, die zwischen zwei Metallplatten eine Mahl- und Drehende Bewegung auszuführen hatten, während sie gleichzeitig durch auf die obere Platte aufgelegte Gewichte eine bestimmte Belastung erfuhren, konnten zu keinem befriedigenden Abschlusse gebracht werden. Darauf ging man zu einer kugelförmigen Probenform über. In einer auf der Tischplatte aufgeschraubten Gußeisenplatte wurde eine Rinne eingedreht von kreisförmigem Gestalt. Um einen festen vertikalen Dorn läuft eine Schraubenwelle, die unmittelbar auf der Probekugel von 50 mm Durchmesser aufliegt und von einem kleinen Antriebsmotor in Umdrehung versetzt wird. Auf die Antriebswelle können mehrere Auflagegewichte bis zum Gesamtgewicht von 190 kg aufgesetzt werden. Durch die Auflagereibung nimmt die Probekugel am Umlauf der Antriebswelle teil und läuft sonach ständig unter Belastung von oben her in der Rinne. Die Versuche zeigten, daß die Gummikugeln unter dem Einflusse der dauernden Druckbeanspruchung Zermürbungserscheinungen zeigten, die in der Regel von innen heraus eingeleitet wurden. Bei den verschiedensten Gummisorten ergaben sich zum Teil außerordentlich charakteristische Zerstörungserscheinungen. Auch wurde beobachtet, daß die verschiedenen Gummisorten nach bestimmten Umdrehungszahlen des Apparates außerordentlich verschiedenen Grad der äußeren Abnutzungserscheinungen aufwiesen, der durch Feststellen des Gewichts der Kugel ermittelt wurde. In einem weiteren Apparat für Abnutzungsversuche läuft ein Gummiring um den Abnutzungen, wie sie auch für die Zerreißversuche benutzt werden, zwischen zwei glatten Metallflächen, von denen die untere angetrieben wird, während die obere den Gummiring belastet. Die verschiedenen geprüften Gummisorten wiesen auch in diesem Apparate recht verschiedene und charakteristische Abnutzungserscheinungen auf, deren Verlauf durch Wägung des Ringes festgestellt wurde. Für Materialien, die einer abschleifenden Wirkung ausgesetzt sind (wie Gummiabsätze), wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet. Ein zylindrisches Glasgefäß von etwa 80 mm Durchmesser und 190 mm Höhe ist bis zu ¾ vom oberen Rande mit losem Schmirgel bestimmter Korngröße gefüllt. Am unteren Ende einer senkrechten, in den Schmirgel hineinragenden Spindel, die mittels Schnurscheibe angetrieben wird, ist die zu prüfende Gummiprobe in Form einer kreisrunden Scheibe befestigt. Das Gewicht der Probe wird vor dem Einbau und nach bestimmter Umdrehungszahl ermittelt und dient als Maß für die Abnutzung. Die Verfasser machen genaue Angaben, wie die Versuche am zweckmäßigsten auszuführen sind und teilen die Ergebnisse mit, die mit den beschriebenen Verfahren erzielt wurden.

Reparaturen von Automobilbereifungen. (Gummiztg. 27 S. 16—18 [1912].)

Kurzangaben für die Fabrikation von Gummiwaren. (Gummi-Ztg. 27 S. 53—41 [1912].)

Bakelit und Resinit. (Die Zelluloidindustrie [Beilage der Gummiztg.] 6, S. 5—8 [1912].)

Ueber Herstellung und Eigenschaften dieser Materialien, sowie über ihre verschiedenartigen Verwendungsgebiete.

G. Spence und J. Young: Ein Vergleich einiger Methoden für die Schwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk insbesondere mit der elektrolytischen Oxydation. (India Rubber Journal 1912, S. 1112, 41 und 65.)

Die Verfasser unterzogen die Methoden von Carius, Henriques und die von Gasparini einer vergleichenden Prüfung. Die Methode von Carius ist zwar immer die beste, wenn es auf Genauigkeit ankommt, sie ist aber zur Ausführung vieler Bestimmungen in möglichst kurzer Zeit zu beschwerlich. Aehnliches gilt für die alte Methode von Henriques, sowie deren Modifikationen nach Frank und Marckwald, Wagner und anderen. Als einfachste und zuverlässigste Bestimmungsform des Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk erwies sich die elektrolytische Oxydation, wie sie zuerst von Gasparini zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen angegeben und später von Hütchison auf Kautschuk übertragen wurde. Die Verfasser führten die Schwefelbestimmungen in folgender Weise aus: 0,5 g Kautschuk werden in einem mit Uhrglas versehenen Becherglas von 200 ccm gegeben mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) bedeckt und auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Sobald die Reaktion beginnt, wird das Becherglas vom Wasserbad genommen. In 2—5 Minuten ist der Kautschuk gelöst. Nun werden zu der Flüssigkeit 30 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) gegeben und dann läßt man mittels zweier Platinelektroden einen elektrischen Strom von 2 Ampère (6—8 Volt) durch die Lösung gehen. Die Zeit des Stromdurchgangs richtet sich nach der Kautschukmischung, die vorliegt. Dann werden die Elektroden abgespült, 1 g Natriumkarbonat in das Becherglas gegeben und die Lösung zur Trockene verdampft. Nach mehrmaligem Abrauchen mit Salzsäure wird die gebildete Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

E. Memmler und A. Schob: Beiträge zur Prüfung von Ballonstoffen. Einiges über Zerplatzversuche. (Mitteil. a. d. Kgl. Materialprüfamt 30, S. 201—212 [1912].)

Die Verfasser berichten über Versuche, die mit 4 verschiedenen diagonal doublierten, gelben Ballonstoffen vorgenommen wurden.

Bücher-Besprechungen.

Roald Amundsen, Die Eroberung des Südpols. 2 Bde. geb. M. 22.—. Mit 300 Textabbildungen, 8 farbigen Bildern und 15 Karten und Plänen. München, J. F. Lehmanns Verlag.

Immer kleiner wird der von den Menschen noch unberührte Teil der Erde, jedes Jahr erschließt uns neue, bisher unbekannte Gebiete. Nordpol und Südpol haben am längsten allen Versuchen, sie zu erforschen, Widerstand geleistet. Nansen, André, Peary, Cook und viele andere drangen gegen den Nordpol vor, Nordenskjöld, Scott, Shackleton machten Vorstöße gegen den Südpol; das eigentliche Ziel hatte bisher niemand erreicht. Roald Amundsen, einem schon durch die Auffindung der nordwestlichen Durchfahrt zwischen Nordamerika und dem Polargebiet bewährten Forscher, war es beschieden, am 14. Dezember 1911 als erster die Flagge seines norwegischen Vaterlandes am Südpol aufzupflanzen und damit unsere Kenntnis der Antarktis um ein gutes Stück zu erweitern. Seine Reiseerlebnisse und die vorläufigen Ergebnisse seiner Forschungen hat Amundsen in einem

zweibändigen Werke niedergelegt, dessen deutsche Ausgabe soeben zum Preise von 22 Mk. im Verlage von J. F. Lehmann in München erschienen ist. Die deutsche Ausgabe kommt als erste zur Ausgabe und ist noch vor der norwegischen Originalausgabe fertig geworden. Erhält ist die deutsche Ausgabe mit prächtigen farbigen Bildern ausgestattet, die in der norwegischen Ausgabe fehlen. Die letzten Jahre haben uns auf dem Gebiete der Reisebeschreibungen eine Fülle von Literatur gebracht, aber kaum eines dürfte sich mit Amundsens Werk messen. Schon rein äußerlich stellt das Werk eine Musterleistung des Buchgewerbes dar. Es enthält 300 Abbildungen nach Originalphotographien, die an sich schon das Interesse des Lesers fesseln. Die acht farbigen Kunstbeilagen nach Originalen des bekannten Münchener Malers W. L. Lehmann bilden einen erlesenen Buchschmuck und der geschmackvolle Einband Karl Kunsts, ebenfalls eines angesehenen Münchener Malers, ist ein durchaus dem Inhalt entsprechendes Gewand des Werkes. 14 Karten und Pläne erleichtern den Ueberblick über das ganze Gebiet.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R. P. 250086 vom 29. VII. 1911. Zusatz zum D. R. P. 201311 vom 12. II. 1908. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3). Zur Ueberführung von Pinakon in das Dimethylbutadien verwendet man hier statt der sauren Salze der Schwefelsäure sauer reagierende neutrale Salze. Es werden z. B. 1000 Teile Pinakon mit 100 Teilen gewöhnlichem Alaun im Destillationsapparat auf 140° erhitzt. Es destilliert etwas unverändertes Pinakon, Wasser und Pinakolin und das β,γ-Dimethylerythren über. Letzteres wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 77% der Theorie. S.

D. R. P. 251287 vom 11. 2. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Man erhitzt Petroleum oder Petroleumfraktionen oder -rückstände mit Hilfe von heißen Kontaktkörpern oder heißen Flächen und scheidet aus den so erhältlichen Gasgemischen das Erythren ab. Eine aus amerikanischem Petroleum gewonnene Fraktion vom Siedepunkt 70—100° wird in einem Reaktionsapparat derart erhitzt, daß die Dämpfe über ein aus Platindrähten geformtes Netzwerk streichen, das elektrisch auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Das nicht veränderte Ausgangsmaterial fließt in das Siedegefäß zurück, während die Gase durch gute Kühlung von leicht siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen befreit werden. In den nun entweichenden Gasen finden sich neben anderen Kohlenwasserstoffen beträchtliche Mengen Erythren. Das Gasgemisch wird durch starke Kühlung oder Kompression oder durch beides gleichzeitig verflüssigt und aus der Flüssigkeit wird das Erythren durch fraktionierte Destillation daraus isoliert. Oder man leitet das Gasgemisch z. B. durch Brom, gewinnt aus den erhaltenen Bromiden das charakteristisch kristallisierende Erythrentetrabromid durch fraktionierte Destillation und Kristallisation und führt es in Erythren über. Man gewinnt so Erythren in einer Ausbeute, die die technische Verwertung des Verfahrens ermöglicht. S.

D. R. P. 251330 vom 2. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pinakons. Das Verfahren besteht darin, daß man die Homologen des Acetons mit Aluminiumamalgam oder amalgamiertem Aluminium behandelt. Es wird z. B. zu 260 Teilen Aluminiumspänen, die in einem mit Rückflußkühler versehenen Rührkessel gelinde angewärmt sind, eine Lösung von 250 Teilen Quecksilberchlorid in 3840 Teilen Diäthylketon allmählich zufließen gelassen. Alsdann werden 1600 Teile Benzol zugesetzt. Nach mehrstündigem Erwärmen wird die Reaktionsmasse nach dem Erkalten mit 2000 Teilen Eiswasser versetzt. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wird durch Zusatz der nötigen Menge Salzsäure in Lösung gebracht. Das sich abscheidende Oel wird abgehoben, sorgfältig mit Wasser gewaschen und im Vakuum fraktioniert. Das entstandene Tetraäthylglykol siedet bei 17 mm bei 114—119° und hat nach Umkristallisieren aus Aether den Schmp. 27—28°. S.

D. R. P. 251331 vom 2. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pinakons. Die Homologen des Acetons werden mit Magnesium unter Zusatz von Quecksilberverbindungen behandelt. Es wird z. B. zu 300 Teilen Magnesiumspänen, die in einem Rührkessel mit recht gut wirkendem Rückflußkühler im Wasserbade gelinde erwärmt werden, eine Lösung von 200 Teilen Quecksilberchlorid in 2400 Teilen Methyläthylketon zufließen gelassen, dann werden weitere 1600 Teile Benzol nachgesetzt. Wenn nach einigen Stunden, während welcher Zeit zweckmäßig gerührt wird, die Reaktion nachgelassen hat, läßt man die Masse erkalten. Alsdann versetzt man sie mit 2000 Teilen Eiswasser. Das sich dabei abscheidende Oel wird abgeschöpft, von der kalkfesten Masse abgepreßt und im Vakuum fraktioniert. Das erhaltene Dimethyldiäthylglykol siedet bei 3 mm bei 78—79°. S.

D. R. P. 252160 vom 13. I. 1911. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Estern der Butanole. Auf die 1,3-Butadiene der Formel $CH_2 = C(R) - CH = CH_2$ (R = Wasserstoff oder Alkyl) läßt man Fettsäuren unter Zusatz eines geeigneten Kondensationsmittels einwirken. 100 Gewichtsteile Isopren werden mit 300 Gewichtsteilen Eisessig und 1 Gewichtsteil konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden auf etwa 50° erhitzt. Da sehr bald Selbsterhitzung eintritt, muß dafür gesorgt werden, daß diese Temperatur nicht überschritten wird. Es wird mit Wasser verdünnt und das sich abscheidende Ester mit Wasser neutral gewaschen. Durch Fraktionieren erhält man Methylbutenolacetat, welches unter anderem als Ausgangsmaterial für die Darstellung von kautschukartigen dienen kann. S.

D. R. P. 251495 vom 23. V. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Derivaten. Hydrierte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, die mindestens eine Doppelbindung enthalten, oder solche Substanzen, welche in diese Kohlenwasserstoffe übergehen können, nach Ueberführung in diese, oder Zellophanderivate werden für sich oder in Mischung mit indifferenten Gasen bei gewöhnlichem oder besser vermindertem Druck auf höhere Temperaturen erhitzt. S.

Französisches Patent 444488. Henry Dreyfus-Wahl. Verfahren zur Herstellung gefärbter Zelluloseester. Man kennt bereits Verfahren zum Färben von Seide aus Zelluloseacetat oder zur Herstellung gefärbter Acetatseide. Man hat z. B. zuerst die Zellulose gefärbt und dann verestert oder man hat die Acetylzellulose gefärbt, indem man organische Lösungs- oder Quellungsmittel anwendete, die die Aufnahmefähigkeit des Zelluloseesters für Farbstoffe erhöhten. Nach dem vorliegenden Verfahren erhält man nun durch eine einzige Behandlung gefärbte Zelluloseester, die bemerkenswert waschecht und lichtecht sind dadurch, daß man den Farbstoff in dem Acetylierungsgemisch direkt oder in einem Teil der z. B. verwendeten Essigsäure auflöst und dann in dieser farbstoffhaltigen Lösung die Zellulose, Hydrozellulose oder Oxyzellulose zur Lösung bringt. Da es heute eine große Menge säurelöslicher Farbstoffe gibt, so kann man nach diesem Verfahren ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit geeigneten Farbstoffen lebhaft gefärbte acetylierte Produkte herstellen, die bemerkenswert echt sind. Läßt man eine so gefärbte Lösung von Formyl-, Acetyl- oder Propionylzellulose in ein Fällungsmittel wie Wasser, Benzol, Alkohol usw. austreten, so erhält man die gewünschten Gebilde, lebhaft und klar gefärbt, die in dem Fällbade nicht abbluten, bei der Nachbehandlung in der Farbe nicht zurückgehen und ebenso widerstandsfähig sind wie im ungefärbten Zustande. Die gefärbten Zelluloseprodukte gehen durch Behandlung mit Lösungsmitteln wie Chloroform, Aceton, Acetylendichlorid usw. klar in Lösung und können ohne Aenderung der Nuance weiterbehandelt werden. Man bringt z. B. 100 Teile gereinigte und getrocknete Baumwolle in ein Gemisch von 400 Teilen wasserfreier Essigsäure und 400 Teilen Essigsäure, die 2 Prozent konzentrierter Schwefelsäure enthält. Dann setzt man eine Lösung von Marineblau in 100 Teilen Essigsäure zu und erhitzt im Wasserbade, bis sich eine klare braune Lösung gebildet hat. Man kann den Farbstoff auch ohne besonderes Lösen dem Acetylierungsgemisch unter Umrühren zusetzen, man erhält auch dieselben Resultate, wenn man den Farbstoff vor dem Erhitzen oder zu dem fertig bereiteten Acetylierungsgemisch zugesetzt. Zur Verwendung können auch gelangen Metanilgelb, Chrysophenin G, die lichtechten Scharlachmarken, schwarzes Schwarz usw. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und d).

Französischer Zusatz 14928, Zusatz zu 426556 Antoine Boiryon. Einrichtung zur Herstellung glänzender Fäden aus Zellulosemasse. Wie im Hauptpatent (vergl. „Kunststoffe" 2. Jahrgang, Nr. 11, Seite 213) gesagt ist, besteht die Einrichtung in der Benutzung einer Spinnvorrichtung, die eine Spinnscheibe mit einer grossen Zahl von Löchern hat. Die Spinnscheiben nimmt man einer gegen Kalbung und die benutzten Chemikalien beständigen Masse, besonders vorteilhaft verwendet man für die Spinnscheiben Platin mit höheren überzogenem Gold, Ebonit usw. S.

Französisches Patent 443897 J. Girard. Verfahren zur Reinigung von Zellulose, die zur Herstellung künstlicher Fäden bestimmt ist. Man hat als Ersatz für die reine Baumwolle zur Kunstfädenherstellung Holzstoff zu verwenden gesucht, der jedoch immer eine gewisse Menge von Lignozellulosen, Harzen, Gummistoffen, chitonartigen Körpern usw. enthält. Diese Stoffe sind schädlich, besonders für die Herstellung von Zellulosexanthogenat. Es wurde gefunden, daß von Harzen und chitonartigen Körpern befreiter Holzstoff sich für die verschiedenen Phasen der Fabrikation besser eignet und ein weicheres, elastischeres und feinfaseres Produkt liefert. Nach der vorliegenden Erfindung wird der zerkleinerte oder in Blätter gebrachte Holzstoff mit Flüssigkeiten behandelt, die die Zellulose nicht lösen, aber möglichst die Harze lösen, z. B. mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorderivaten von Aethan oder Aethylen, z. B. Trichloräthylen, die einzeln oder zusammen angewendet werden und mit 5—10% flüchtiger wässeriger Formaldehydlösung versetzt sind. Die Behandlung wird vorgenommen in einem Apparat, der die Wiedergewinnung der Lösungsmittel ge-

mittel, z. B. einem zur Fettextraktion mit einem flüchtigen Lösungsmittel dienenden Apparat. Man kann mit kontinuierlicher Auslaugung arbeiten und das Lösungsmittel konstant in dem Destillationskreislauf zurückleiten, oder sukzessive in der Wärme oder Kälte mazerieren, oder die Dämpfe des Lösungsmittels durch die Masse gehen lassen. Die Verwendung des Formaldehyds hat zwei Zwecke: dieser Stoff dient als Antiseptikum und das in ihm enthaltene Wasser verhindert, daß die Zellulosefasern unter dem Einfluß des Lösungsmittels zusammenkleben. Das Wasser läßt der Masse ihre ganze Porosität und das Lösungsmittel kann in das Innere der Zellulosestücke eindringen. Die Harze werden durch Destillation des Lösungsmittels wiedergewonnen. S.

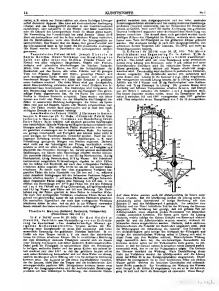
Französisches Patent 441 463. Joseph Uhorrie in Berlin Korrika. Neues Verfahren zur Herstellung von Seide aus allen Arten von Stoffen. Frischer Fleisch oder Fleisch von allen möglichen Säugetieren, Vögeln oder Fischen, einfache und pflanzliche Abscheidungen im frischen Zustande, Milch, Urin von allen Tieren, das Blut der Schlachthäuser der Stadtschen und das Serum, alle reifen Früchte und die grasigen Teile von Pflanzen, Blätter und Blüten, grasartige Pflanzen und auch anorganische Stoffe werden fein gepulvert und mit genau berechneten Mengen Wasser und Alkali oder Erdalkali in geschlossenen Gefässen erwärmt. Die dicke Masse wird gut durchgerührt, damit Klumpenbildung vermieden wird und durch Strömen von hochkonzentrierten Elektrolysiert. Die Elektrolyse wird fortgesetzt, bis kein Niederschlag mehr zu sehen ist und die Flüssigkeit eine gleichmäßige Farbe angenommen hat, die der Farbe des verwendeten Stoffes im frischen Zustande entspricht. Dann werden mit feinen Spitzen aus Gold oder Platin von der Oberfläche der Flüssigkeit her Fäden in senkrechter Richtung hochgezogen, die later als Spinnfäden rind und auf Haspeln, Spulen oder Walzen aufgenommen werden. Die Fäden werden dann abgewaschen und je nach dem beabsichtigten Zwecke zu mehreren vereinigt. S.

Amerikanisches Patent 1034 220. J. Hermann in Herrenhausen b. Hannover (E. de Haën, Chemische Fabrik List in Seelze b. Hannover). Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Es ist bekannt, daß alkalisch gemachte Salzlösungen eine beträchtlich fällende Wirkung auf Kupferoxydammoniakzelluloselösungen ausüben. Die erhaltenen Fäden entsprechen aber den an sie gestellten Anforderungen nur in beschränktem Maße. Sie besitzen nur geringe Dehnbarkeit und Festigkeit und können daher nicht in allen Zweigen der Textilindustrie verwendet werden. Nach der vorliegenden Erfindung werden alkalischen Salzlösungen, z. B. einer Nitratlösung genügende Mengen von Nitriten zugesetzt. Dadurch wird nicht nur die Schwierigkeit der Fällung beträchtlich erhöht, sondern es wird vor allem ein Faden erhalten, der an Festigkeit und Elastizität den Produkten überlegen ist, die mit anderen kombinierten Salzlösungen, wie Säuren oder Natronlauge erhalten werden können. Ein passendes Fällbad besteht z. B. aus 25,0 kg Natriumnitrat, 15,0 kg Natriumnitrit, 4,5 kg Natronhydrat, 58,5 kg Wasser. Mit Präzisionsinstrumenten ausgeführte Untersuchungen ergaben in allen Fällen, daß die Stärke und Elastizität der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden ungefähr 50% höher ist als die der besten bisher erhaltenen. So hatten nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellte Fäden die hohe Elastizität von 236 mm auf 1 m, während unter denselben Bedingungen mit den bekannten Verfahren folgende Zahlen erhalten wurden: 1. mit einem Fällbad aus 30%iger Schwefelsäure dargestellte Fäden zeigten eine Dehnung von 126 mm, 2. ein Fällbad aus Natronlauge von 40° B. gab Fäden mit 142 mm Dehnung auf 1 m, 3. ein Fällbad aus 30 kg Chlornatrium, 4,5 kg Natronhydrat und 15,1 kg Wasser gab Fäden mit 141 mm Dehnung. Die Nachbehandlung der Fäden geschah in allen Fällen in derselben Weise. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden färben sich schnell und gleichmäßig besser als mit anderen Fällbädern erhaltene. Die wertvollste Eigenschaft der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden ist aber, daß sie sich in der Weberei verwenden lassen, was mit den bisher erhaltenen Produkten nicht möglich war. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R. P. Nr. 266 947 vom 30. 12. 1910. Dr. Kurt Gottlob in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von zur Überführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen. Terpene werden der Einwirkung einer Energiequelle so kurze Zeit ausgesetzt, daß keine wesentliche Zersetzung der gebildeten Diolefine stattfindet. In ein Gefäß mit dem Terpen taucht z. B. ein durch den elektrischen Strom ins Glühen erhaltener Körper. Die in unmittelbarer Berührung mit dem Glühkörper stehende Flüssigkeit zersetzt sich zu Isopren unter Bildung von Isopren und höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Dabei gerät die Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe des Heizkörpers in heftiges, wallendes Sieden und der ganze Kolben mit seinem Inhalt erwärmt sich über 100°, so daß das gebildete Isopren sofort nach seiner Entstehung herausdestilliert und auf diese Weise nur einmal, nämlich im Moment seiner Bildung mit dem Heizkörper in Berührung kommen kann. Der Apparat ist mit einem Rückflußkühler versehen, der das Isopren, nicht aber das Terpen und die hochsiedenden Zersetzungsprodukte passieren läßt. Infolgedessen kommen immer neue Mengen des Ausgangsproduktes und der hochsiedenden Zersetzungsprodukte mit dem Glühkörper in Berührung; das chemische Gleichgewicht zwischen dem Ausgangsprodukt und den höher siedenden Zersetzungsprodukten einerseits und den niedrig siedenden Zersetzungsprodukten (Isopren) andererseits, das der Temperatur des Heizkörpers jeweils entspricht, wird durch die rasche Entfernung des gebildeten Isoprens fortlaufend zugunsten einer kontinuierlichen Herstellung von Isopren verschoben. Der Prozeß kann noch gefördert werden durch kräftiges Rühren der Flüssigkeit im Kolben, wodurch noch rascher immer neue Teile der Flüssigkeit an den glühenden Körper gebracht werden. Die Ausbeute beträgt je nach dem Ausgangsmaterial, verschiedenen Sorten Terpentin oder Limonen, 20—30% und mehr an Gewichtsprozenten Isopren. S.

D. R. Patent Nr. 253 114 vom 30. IX. 1911. The Moore Arrellfabrikat und Engeneering Co. in Akron. V. St. A. Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Gummiabfall. Der Abfall wird mit einer Behandlung unter eventueller Zusatz einer Lösung von Eisenoxyd unter Druck erhitzt und unter fortwährendem Umrühren wird ein elektrischer Strom durch die Masse geschickt, worauf letztere mit Wasser wiederholt ausgewaschen wird. Zweckmäßig wird der Strom in periodischen Zwischenräumen umgekehrt. Die Abfallstoffe werden erst zerkleinert und unter Zusatz einer Lösung in die Kammer 4 (vgl. Abb.) eingebracht. Die vorzugsweise benutzte Lösung besteht für je 100 kg zerkleinerte Abfälle aus 400 l Wasser und 30 kg Natriumhydrat oder Kaliumhydrat und 2 kg Eisenoxyd in Lösung. Die gesamte Masse wird dauernd auf höheren Temperaturen erhalten dadurch, daß Dampf aus der Röhre 3 zwischen die Behälter 1 und 3 eingeführt wird. Die besten Resultate werden erzielt, wenn die Temperatur im Behälter 5 zwischen 165 und 190°, vorzugsweise etwa 185° gehalten wird. Dies entspricht einem Dampfdruck von 7 bis 13 Atmosphären.



Auf diese Weise werden auch die Abfallprodukte im Innern unter Druck erhalten. Bei der Umrührung werden die Lösung sowie die Abfallstoffe selbst fortwährend in innige Berührung mit dem Zylinder 27 und der Behälterwand 4 gebracht. Der zwischen dem Zylinder und der Wand befindliche Teil ist der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der größere Teil der Abfallprodukte einen ziemlich großen Prozentsatz von Mineralien enthält, namentlich Schwefel. Der Strom geht durch die Lösung dadurch, welche infolge des kleinen Gehalts von Eisenoxyd elektropositiv ist, und die Abfallprodukte werden zersetzt, wodurch die Mineralien daraus ausgeschieden werden. Dadurch, daß in ähnlichen Zwischenräumen die Polarität der Elektroden umgekehrt wird, wird der Wirkungsgrad der Behandlung ein besserer. Der Schwefel in den Abfallprodukten geht infolge des Einflusses der Flüssigkeit und infolge der elektrolytischen Wirkung selbst in Lösung und wird in dieser Form aus dem Behälter entfernt. Elektrolytische Wirkung trägt namentlich dazu bei, die minderwertigen Bestandteile des Gummis, welche schon vor der Vulkanisation darin waren, zu entfernen, so daß der Gummi nahezu in denselben reinen Zustand zurückverwandelt wird, den er vor der Vulkanisation zeigte. Die Umkehr des Stromes verstärkt die Wirkung. Nach Durchführung dieser Stufe des Verfahrens werden die Abfallprodukte und die Lösung durch die Röhre 25 in den Reinigungsbehälter eingeschickt. Dieser Behälter ist vorzugsweise bis zu einer bestimmten Höhe mit frischem Wasser gefüllt, welches die benutzten Chemikalien und unbrauchbaren Stoffe auswäscht. Zur Verstärkung der Wirkung des Wassers wird Dampf in die Röhre 43 eingelassen, von wo er in die Abzweigung 64 tritt und durch die Bohrungen 44 entweicht. Diese Dampf

strahlen erhalten die Lösung fortwährend in siedendem Zustande. Nachdem der Reinigungsprozeß genügend lange vorgenommen wurde, wird die Röhre 56, der Käfig 57 und die Röhre 58 gesenkt, bis der Käfig vollständig in die Lösung eintaucht. Die Lösung tritt dann durch das Drahtgeflecht in die Röhre 58 ein und läßt so nur die zerkleinerten Gummistücke im Behälter. Nach Entfernung der größeren Teile der Flüssigkeit wird der Käfig 57 wieder angehoben und frisches Wasser durch die Röhre 56 eingeschickt, welches durch die Düse 61 austritt. Gleichzeitig wird die Düse gedreht, so daß die Wasserstrahlen durch alle Teile der Käfigwand hindurchtreten und dieselbe bespülen. Ist der Behälter mit Wasser teilweise gefüllt, so wird wieder Dampf durch die Röhren 64 eingelassen und der Reinigungsprozeß wird nach Belieben wiederholt. Wenn sich dann noch eine beträchtliche Wassermenge in dem Reinigungsbehälter befindet, wird das Ventil 67 geöffnet und das Gummi mit dem darin befindlichen Wasser fließt auf passend angeordnete Siebe, auf denen es getrocknet wird. Die besten Ergebnisse werden bei einer Spannung von 4,5 Volt und bei einer Stromstärke von 700 bis 1200 Ampere erzielt, wobei die Richtung des Stromes zu ändern ist, und zwar sechsmal per Minute und sechsmal per Stunde, vorzugsweise jedoch zweimal per Stunde umgekehrt wird. K.

D. R. Patent Nr. 253517 vom 7. VIII. 1910. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. **Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten.** (Zusatz zum Patent 252703 vom 6. Juli 1910.) Im Patent 252703 ist ein Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten beschrieben worden, die dadurch erhalten werden, daß man oxydierte Oele in Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder formaldehydentwickelnden Substanzen behandelt. Weiter hat sich ergeben, daß man die Elastizität der mit oxydierten Oelen gemäß vorliegendem neuen Verfahren erhaltenen Reaktionsprodukte wesentlich erhöhen kann, wenn man den oxydierten Oelen Phenole zusetzt. Beispiel: 4 kg Naphthol werden in 50 kg oxydiertem Rizinusöl gelöst und zu dieser Lösung ein Gemisch von 20 kg Formaldehyd 30prozentig und 2½ kg Salzsäure zugesetzt. Beim Erwärmen auf 90 bis 100° bildet sich ein äußerst elastischer fester Körper. Da die Produkte bei schlagenden Erfindung [illegible] für die Zwecke der Linoleum-, Kunstleder-, Dichtungs- und Isoliermaterialienfabrikation dienen sollen, so kann man, um derartige Produkte sofort zu erzeugen, im Reaktionsmasse indifferente Körper und Füllmittel, bis nicht selbst mit den Reaktionsstoffen in Reaktion zu treten brauchen, zusetzen, wie z. B. Korkmehl, Holzmehl, Zeitstoff, Ton, Erdfarben, Kieselgur und andere Füllstoffe beliebiger Art, je nach den besonderen Eigenschaften, die die fertigen Produkte erhalten sollen. K.

D. R. Patent Nr. 253518 vom 7. VIII. 1910. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. **Verfahren zur Herstellung elastischer Massen.** (Zusatz zum Patent 252703 vom 6. Juli 1910.) Im Patent 252703 ist ein Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten beschrieben worden, die dadurch erhalten werden, daß man oxydierte Oele in Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder formaldehydentwickelnden Substanzen behandelt. Weiter hat sich ergeben, daß man die Elastizität der mit oxydierten Oelen erhaltenen Reaktionsprodukte wesentlich erhöhen kann, wenn man den Oelen Phenole zusetzt. An Hand weiterer Versuche wurde nun ermittelt, daß sich an Stelle von Formaldehyd auch andere Aldehyde und wie Aldehyd wirkende Körper, wie z. B. Kohlehydrate, wie Stärkemehl, Zucker (Glykose, Lävulose u. a. m.) verwenden lassen. Die Reaktion verläuft zwar etwas langsamer. Man erhält aber ebenfalls zu teils sehr elastischen, teils zähen und klebrigen Produkten, welch letztere nach Zusatz von Füllmitteln ebenfalls auf Gebrauchsgegenstände umgearbeitet werden können. K.

D. R. Patent Nr. 253519 vom 7. VIII. 1910. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. **Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten.** (Zusatz zum Patent 252703 vom 6. Juli 1910.) Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet eine Abänderung des Hauptverfahrens sowie der Ausführungsformen des Hauptverfahrens, die darin besteht, daß man außer den Phenolen auch andere Substanzen, die mit Aldehyden Reaktionen geben, wie pflanzliche und tierische Eiweißstoffe oder eiweißartige Körper (z. B. Casein, Milch, Blut) dem Reaktionsgemisch beigibt. Beispiel: 100 Teile Rizinusöl, bei etwa 180 bis 200° mit Luft während 12 Stunden behandelt, werden mit 18 Teilen Formaldehyd (30prozentig), 5 Teilen konz. Salzsäure und 20 Teilen Casein unter schwachem Erwärmen zusammengerührt und langsam auf etwa 95° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur bildet sich ein äußerst elastischer Körper, welcher mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Beispiel II: 100 Teile Rizinusöl, oxydiert wie unter I., 18 Teile Formaldehyd (30prozentig), 5 Teile konz. Salzsäure, 5 Teile Gelatine, gelöst in 15 Teilen Wasser, werden in gleicher Weise behandelt, wie unter I. angegeben. K.

D. R.-Patent Nr. 253 785 vom 6. Juli 1910. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. **Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten.** Es hat sich ergeben, daß die oxydierten festen Oele sich sehr leicht mit Formaldehyd zu Produkten von ähnlichen Eigenschaften kondensieren lassen. Unter oxydierten Oelen werden solche Oele verstanden, die z. B. durch Einblasen von Luft oder Sauerstoffgas oder durch längeres Aussetzen an der Luft Sauerstoff aufgenommen haben (vgl. z. B. Hefter, „Technologie der Fette und Oele“, Berlin 1910, III. Band, S. 371, 1. Absatz), und zwar kommen unter anderen in Betracht: oxydiertes Rüböl, Rizinusöl, Sesamöl, Mohnöl, Olivenöl, Leinöl und Tran. Das Verfahren gestaltet sich beispielsweise wie folgt: 300 kg Rizinusöl, die etwa 30 Stunden bei 140 bis 150° C. mit einem Luftstrom behandelt worden sind, werden mit 100 kg Formaldehyd 40prozentig und 100 kg Schwefelsäure 50prozentig vermischt und auf etwa 80 bis 90° erwärmt. Alsbald tritt unter Schäumen Reaktion ein und das Produkt erstarrt zu einer kautschukähnlichen Masse. Diese wird nach dem Erkalten zerkleinert und durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure und überschüssigem Formaldehyd befreit. Statt Schwefelsäure können auch andere Kondensationsmittel, wie Salzsäure, Salzlösungen usw. genommen werden. K.

Schweizerisches Patent Nr. 58 659. Clemens A. Hamm dalag in Hamburg. **Verfahren zur Behandlung von solchem Vulkanfiber zum Zwecke, dieselbe für die Verwendung zu Schuhsohlen geeignet zu machen.** Die weiche Vulkanfiber (Qualität Flexible) wird 5—10 Minuten mit einer siedenden Mischung aus 2 Teilen Leinöl und 1 Teilen Petroleum behandelt und nach dem Abtropfen an der Luft getrocknet. K.

Schweizerisches Patent Nr. 58 180. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung einer dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Substanz.** Die kautschukähnliche Masse aus Erythren wird mit (11 %) Schwefel vulkanisiert. K.

Belgisches Patent Nr. 9048/1911. Dr. Arthur Kronstein in Zwingenberg (Hessen) und Dr. Peter Ohnes in Neckarhausen (Odenwald). **Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk aus Sojaöl.** Sojaöl wird mit Schwefel gemischt oder in Gegenwart von Luft erhitzt. Man kann auch Schwefelchlorid auf das Oel einwirken lassen. Das erhaltene Produkt wird bei Temperaturen unter 100° C mit Hilfe eines Luftstromes im Vakuum getrocknet. Setzt man während oder nach der angegebenen Behandlung dem Sojaöl einen Füllstoff zu, so erhält man einen Linoleumersatz. K.

Belgisches Patent Nr. 29 513/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. **Verfahren zur Verhinderung des Zersetzung des synthetischen Kautschuks.** Der aus Butadien, seinen Homologen oder Analogen erhältliche synthetische Kautschuk wird mit stark alkalischen Substanzen (Ammoniaklösung, Dimethylamin usw.) behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 440 733. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. **Neuerung in Zelluloseestern.** Man löst Nitrozellulose in Salzen der Ester des Cyklohexanols, Cyklopentanols oder ihrer Homologen und Homologen mit und ohne Zusatz anderer Lösungen oder Quellmittel. d

Französisches Patent Nr. 443 279. Michel Pierre Boyer. **Plastische isolierende unschädliche und unbrennbare Masse aus Leim.** Man schmilzt Kautschuk und mischt ihn mit Aphlogisin, Kreiskautschukmasse, Harz, Metall, Kokosfett, Natriumsalz, Salz und Phosphorsäure. Alsdann behandelt man die erhaltene kautschukartige Masse mit einem Gemisch von Alkohol, weißem Cement, Harzöl, Natriumsalz, Salzsäure, Ammoniak mit Chlor behandeltem Glyzerin, Phosphorsäure, Natriumcarbonat und Odemsäure. K.

Französisches Patent Nr. 443 382. George A. Henderson. **Verfahren zur Herstellung isolierender Massen.** Man verbindet mit einem Konservierungsmittel imprägnierte Holzstücke durch ein Klebemittel miteinander. K.

Französisches Patent Nr. 443 912. Société F. Potel & Cie. **Verfahren zur Vereinigung von Hornstoffen zum Zwecke, Stücke zu erhalten, die sich [illegible] [illegible] lassen, insbesondere zu elektrischen Isolierzwecken.** Man erhitzt unter Druck den Hornstaub eventuell unter Zusatz von Klebemitteln wie Blut, Leim usw. und preßt Platten aus der Masse. K.

Französisches Patent Nr. 443 923. Albin Henry. **Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.** Man schmilzt Bitumen oder Harze (mit Lösungsmitteln wie Petroleum) mit Kalk oder anderen Oxyden, Schwefel oder Schwefelverbindungen und pulverisierten Metallsulfiden zusammen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 031 014. Orlando Henry Nowak in Chicago. **Verfahren zur Herstellung plastischer Stoffe aus Milch.** Man mischt Kasein mit geringen Mengen Aceton und erhitzt es alsdann. Bunstoff setzt man rund eine neue Substanz hinzu. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 035 530. Albert G. Clapp in Boston (Massachusetts). **Verfahren zur Herstellung einer Masse für Ledersohlen.** Man mischt Hydrocellulose mit einer Emulsion von Mineralöl, Harz, kaustischer Soda und Wasser und setzt Ammoniumsulfat zu. Dadurch entsteht ein unlöslicher Niederschlag, der mit der Zellulose zusammen mit flüssigem Leder verarbeitet wird. K.

Wirtschaftliche Rundschau

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 94. Gum Tragant und Colloid. Zollfrei. 1. Die als Gum Tragant bezeichnete Ware ist eine farblose gallertartige Masse, die nach Karbolsäure riecht. Nach dem Gutachten der Amtschemikers handelt es sich um einen mit wenig Karbolsäure haltbar gemachten wässerigen, stärkefreien Pflanzenauszug, der weder als Saft von Früchten noch als Leim oder Gelatine angesehen werden kann. Die Ware ist nach der Tarifnummer 97 zollfrei zu belassen. 2. Die als Colloid bezeichnete Ware ist eine gallertartige Masse, die wie Mehlkleister aussieht und schwach nach Karbolsäure riecht. Nach dem Gutachten des Amtschemikers enthält die Ware etwa 94,96 Prozent Wasser, 4,75 Prozent festen Bestandteilen, 0,29 Prozent Asche. Die festen Bestandteile bestehen zu annähernd gleichen Teilen aus Tannin (Gerbsäure) und Pflanzenschleim (Tragant). Die Ware, die mit wenig Karbolsäure haltbar gemacht ist, ist gleichfalls nach der Tarifnummer 97 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gummi" Ziffer 1. Die Ware soll als Appretur von Papier und Textilwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist England. Die Angabe über die Beschaffenheit der Ware ist durch eine von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 65 und 643. Unterscheidung der Piassavafasern und Piassavastengel von Piassavaersatzstoffen. Aus gewerblichen Kreisen ist zur Sprache gebracht worden, daß die Schwierigkeiten der Unterscheidung der nach der Tarifnummer 643 zollpflichtigen Piassavaersatzstoffe von den nach der Tarifnummer 65 zollfreien Piassavafasern und Piassavastengel öfters zu einer unzutreffenden Zollbehandlung der Piassavaersatzstoffe und damit zu einer Schädigung der heimischen Piassavaindustrie führen. Insbesondere komme es vor, daß in bestimmte Längen geschnittene Piassavastengel und Piassavaersatzstoffe — miteinander vermischt und gleichmäßig gebündelt — mit dem Anspruch auf zollfreie Ablassung als Piassavastengel eingeführt und auch zollfrei eingelassen werden, während der Drucksatz bei richtiger Erkennung seiner Bestandteile der Tarifnummer 643 und dem Zollsatze von 1 M für einen Doppelzentner unterworfen ist. Der Königl. Preußische Finanzminister hat deshalb die Zollstellen seines Verwaltungsgebietes unter Mitteilung der hiernach aufgeführten Merkmale zur Unterscheidung der Piassavafasern und Piassavastengel von den Piassavaersatzstoffen auf den Gegenstand aufmerksam machen lassen. Die Piassavafasern oder Piassavastengel sind feine, rutenartige, in der Längsrichtung natürlich gewachsene und nur in der Querrichtung durchgebrochene oder durchgeschnittene Gebilde, während die Stengel der Piassavaersatzstoffe nicht als solche natürlich gewachsen sind, sondern durch Zerteilen, Reißen oder Spalten eines entsprechend vorgerichteten Bambusrohrstückes und dergleichen Zerschneiden in der Querrichtung zu besonderen Längen gewonnen werden. Die sogenannten ungespaltenen Piassavafasern bestehen aus ungefähr 1 Meter und mehr langen, groben, zähen, dunkelbraunen bis schwärzlichen Fasern, die sich am Grunde von den Blattstielen der sogenannten Strickpalme (Attalea funifera) ablösen. Sie hängen, nach der Zerstörung der übrigen Gewebeteile durch die Atmosphäre, an den Stämmen der Palmen frei herunter und werden durch Abreißen oder Abschneiden gewonnen und gebündelt in den Handel gebracht. An einzelnen Fasern haften oft noch Gewebsteile. Die gereinigten rohen Fasern sind frei von Gewebeteilen und dementsprechend glatt und stabförmige, starre, glänzende, bienenartige Ränder, die in ihrer Achsengegend gebündelt sind. Wenn die Piassavafaser nach nicht ganz rund, sondern mehr oder weniger abgeplattet ist, so läßt sie sich doch zwischen Zeigefinger und Daumen leicht hin- und herwälzen (drehen), wobei sich der abgeflachte, ovale Durchmesser durch ein einmaliges Schlagen bei der Umwendung bemerkbar macht. Die Dicke der Faser beträgt 1,5 bis 2,5 Millimeter. Der Querschnitt zeigt bei der Besichtigung mit einer Lupe (12 bis 15fache Vergrößerung) ein längsbrechendes bis rundes, bienenwabenartiges Feld mit einer kleinen, in der Mitte oder nach dem Rande zu liegenden Höhlung. Das innere Feld ist von einem bastartigen Rindenrand umgrenzt. Der Piassavaersatzstoff weist rutenartige Stengel auf, die an den Kopfenden nicht oval oder rundlich, sondern scharfkantig, viereckig erscheinen. In der Längsrichtung zwischen Daumen und Zeigefinger gewälzt, macht sich durch mehrmaliges Schlagen die eckige Beschaffenheit bemerkbar. Im Vergleich zu der Piassavafaser ist die Bambusfaser (Piassavaersatzstoff) brüchig zu nennen. Ein besonderes Kennzeichen der letzteren ist, daß sich an der Bruchstelle feine haarartige Fasern abspalten. Im Querschnitt mit der Lupe besehen erscheint eine viereckige Fläche ohne Rindenbegrenzung, die als Kolben etwaiger kleiner Oeffnungen besetzt ist. Der Piassavaersatzstoff erscheint im Handel ebenso wie die gereinigten Piassavastengel meist in gebündeltem Zustande von gleicher Länge. Sollten die Kopfenden des Piassava- oder Piassavaersatzstoffbündel nicht gleichmäßig geschnitten sein, so schneidet man die Stengel mit einer Schere fest zusammen und schneidet mit einem scharfen Messer oder einer feinen Säge in der Querrichtung eine Lage ab. Liegen ungemischte Piassavastengel vor, so zeigen die an der Kopf- oder Stirnseite des Bündels befindlichen Querschnittflächen der einzelnen Stengel bei der Betrachtung mit der Lupe eine rundliche oder länglichrunde Form; handelt es sich dagegen um Piassavaersatzstoff (gerissenes Bambusrohr), so stellen sich die Einzelquerschnitte als scharfkantige, viereckige Flächen dar. Bei Mischungen von Piassavafasern oder Piassavastengeln mit Piassavaersatzstoff sind daran deutlich zu erkennen, daß sich an der Stirnseite des durchschnittenen Bündels außer rundlichen oder länglichrunden Querschnittflächen auch solche von viereckiger scharfkantiger Gestalt vorfinden. Zur Bestimmung des einzelnen Stengel dreht man das Ende eines solchen zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand und dreht ihn mit der rechten Hand gewissermaßen rund um den Zeigefinger der linken Hand. Die Piassavafaser oder der Piassavastengel wird, abgesehen von dürren Stücken, zusammenhängend ringeln und sich ohne Bruch mehr oder weniger spiralförmig biegend gestalten, während der Stengel des Ersatzstoffes bei der Umdrehung sich leicht zerknickt oder zerbricht. An den Bruchstellen des Ersatzstoffes werden feine abgespaltene Fasern, ähnlich straffen Borsthaaren, zu finden sein, die bei den Piassavagebilden sich nicht abspalten. Sollten hiernach noch Zweifel bestehen, so wird die Besichtigung und die Vergleichung ähnlich großer Querschnitte unter dem Vergrößerungsglas bei ungefähr 40facher Vergrößerung überzeugen, ob Piassava oder Piassavaersatzstoff vorliegt.

Tarifnummer 176. Kleister aus mit Stärkemehl gemischtem gemahlenem Gummi. Bei einer Zollstelle ist unter der Bezeichnung „gemahlener Gummi" aus Frankreich eine Ware eingeführt worden, die nach der vorgenommenen chemischen Untersuchung in einem Gummi bestand, dem neben einer geringen Menge Alkali (Natriumkarbonat) mehr als 4 Prozent Stärkemehl zugesetzt war und die deshalb nach der Tarifnummer 176 mit 14 M für einen Doppelzentner verzollt werden sollte. Der Empfänger behauptete, daß die aus der asiatischen Türkei stammende Ware, die im Handel als „Gomme insoluble Sherma" bezeichnet werde und dazu diene, Kaltwasserfarben so ihre Lösung schwebend zu erhalten, ihm bisher stets zollfrei ausgehändigt worden sei. Zwei von ihm vorgelegte Ursprungsmuster sind denn auch frei von Dextrin, Stärke und Alkali befunden worden und wären demnach zutreffend zollfrei zu belassen gewesen. Nach der Ansicht des Chemikers handelt es sich bei der beanstandeten Ware um eine raffinierte Fälschung von Gummi, da durch Zusatz von Alkali der unmittelbare Nachweis von Stärke durch Jodlösung verhindert wird. Durch das Alkali wird nämlich das zugesetzte Jod sofort gebunden und so die Entstehung von Jodstärke verhindert. Die Ware ist seitdem bei der betreffenden Zollstelle nicht mehr zur Abfertigung gelangt. Daß sie im Hinblick auf die gewählte Bezeichnung und die von dem Chemiker beschriebenen Eigenschaften anderwärts zollfrei behandelt wird, dürfte nicht ausgeschlossen sein.

Tarifnummer 384. Geschmolzenes Basalt. Zollsatz 4 M für einen Doppelzentner. Die vorgelegte Warenprobe besteht aus schwärzgrauen, steinartigen Knollen von verschiedener Form und Größe. Nach den Angaben des Fragestellers ist die Ware durch Schmelzen von rohem Basalt im Drehofen bei etwa 1300 bis 1400 Wärmegraden entstanden. Der Bruch zeigt kristallinisches Gefüge. Quarzglas kann mit der Ware geritzt werden. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen liegt ein dem künstlichen Korund ähnliches Schleifmittel vor, das wegen seines hohen Härtegrades dem natürlichen Schmirgel gleich zu erachten ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmirgel" Hinweis auf Stichwort „Schleif-, Polier- und Putzmittel" vorletzter Absatz. Die Ware soll im Inland im elektrischen Ofen eingeschmolzen und dann zur Herstellung von künstlichen Schleifmitteln verwendet werden. Herstellungsländer sind die Schweiz und Frankreich.

Tarifnummer 384. Ableröl. Zollsatz 60 M für einen Doppelzentner. Ableröl ist eine ölige, flüchtige Flüssigkeit von angenehmem durchdringendem Geruch, der sich auch in großer Verdünnung bemerkbar macht. Nach dem Gutachten der Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe werden bei der Destillation mit Wasserdampf etwas mehr als 4 Prozent hellgelb gefärbtes flüchtiges Oel von aldehydartigem, angenehmem Geruch erhalten. Als Destillationsrückstand verbleibt eine zähe dickflüssige Masse, die bei der Herstellung künstlicher Riechstoffe als Nebenerzeugnis bei der Kondensation von Aldehyden usw. zu entstehen pflegt und in der Regel aus Polymerisationserzeugnissen von nicht einheitlicher Zusammensetzung besteht. Nach den Angaben des Fragestellers handelt es sich um einen Fabrikationsrückstand aus der Verarbeitung des Lemongrasöls. Die Ware ist ein künstlicher Riechstoff zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Riechstoff" und Vorbemerkung 9. Verwendungszweck: Zusatz zu Wichse, Seifen und dergleichen. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 475. Zellstoffgarn. Zollsatz 13 M für einen Doppelzentner. Gefärbtes einfädiges Garn, aus Streifen von Papierstoff gesponnen, bis Nummer 4 englisch ohne Verbindung mit Metallfäden. Das Garn, welches eine Nachahmung von Hanfgarn darstellt, soll in Kops aufgemacht eingehen. Derartiges Garn ist nach der Tarifnummer 475 mit 13 M für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gespinste" Ziffer 4a sowie Anmerkung zu Ziffer 4a Absatz 5 Ziffer 2 und Ziffer 3. Die Ware soll zum Verweben Verwendung finden. Herstellungsländer sind die Vereinigten Staaten von Amerika, Kanada, England, Schweden und Norwegen.

Tarifnummer 592. Tapeten. Zollsatz 24 M für einen Doppelzentner. Die als Tapete bezeichnete Ware besteht in einer seidenartig glänzenden, gefärbten, gewebeartig hergestellten Flechtware, deren Kette mercerisierte Baumwolle und deren Schuß Holzbast bildet. Die Flechtware ist mit Papier unterklebt. Die Ware ist zu-



Technische Notizen.

letzteren aber nicht schaden. Das Zelluloid wird sich seinen Weg ruhig und still wie bisher weiter bahnen und alle diese Anfeindungen werden nur das Gegenteil von dem bewirken, was sie wollen. Galalith bleibt Galalith, Zelluloid bleibt Zelluloid, daran läßt sich eben nichts ändern, das letztere kann wohl das erstere, dieses aber niemals jenes [illegible]. Das wissen die Herren der Galalith selbst, und darin liegt wohl auch der Grund, weshalb sie immer dieselben Angriffe wie anfangs wieder fortgesetzt werden. Ob aber diese Kampfesweise eine schöne ist, kann man getrost dem Urteil des großen Publikums überlassen, das ja gerade bei uns in Deutschland trotz der tollsten Reklame in dieser Hinsicht immer noch sehr selbständig ist. Ich habe auch noch niemals gehört und gelesen, daß irgend ein Erfinder eines anderen Ersatzstoffes für Celluloid jemals um das Celluloid zu verdrängen, mit einer derartigen Reklame in die Welt gesetzt und diesem in einer derartigen Weise zu schaden gesucht hätte. Und wohl mit Recht, denn das Galalith bricht sich von selbst Bahn. Unsere Industrie bietet Raum genug für beide Kunstprodukte. Das sollten die Fabrikanten des Galalith beherzigen und endlich einen Kampf aufgeben, der doch zwecklos ist. Es dürfte aber für beide Teile nur von Nutzen sein, wenn sie friedlich neben und mit einander konkurrieren und wenn nicht fortwährend von dem einen Teile Behauptungen in die Welt gesetzt werden, die erfahrungsgemäß zu dementieren sind. Vielleicht ist aber auch der Tag nicht mehr so fern, wo es gelingt, ein wirklich unbrennbares Zelluloid darzustellen. Dann wird allerdings dieses selbst das brennbare verdrängen, aber es wird dann werden auch alle Ersatzstoffe, die heute dafür angepriesen werden, und auch sogar das Galalith in der Verwendung verschwinden. Daran wird alle noch so große Reklame nichts ändern können. Die Zelluloidbranche hat bisher in vornehmer Weise stets auf alle diese Angriffe geschwiegen, und wird es wohl auch in der Zukunft so halten. Und mit Recht. Es dürfte aber nicht schaden, wenn den Herren einmal der Spiegel vorgehalten und ihnen gezeigt wird, wohin sie mit ihrer Kampfesweise gelangt sind. Vielleicht kommen sie nunmehr dahin, die Sache so zu ändern, daß beide Kunstprodukte in Zukunft friedlich nebeneinander und ihre Wege wandern. Das allein ist der Zweck dieser Zeilen.

Beratungsinstitut für Zelluloid und verwandte Branchen. Unter Mithilfe hat Herr A. Jaeckel in Charlottenburg, Holzhofstraße 33 ein Informationsbureau errichtet, das den Zweck verfolgt, in allen das Gebiet der Zelluloid-, Fabrikation, Maschinen, Formen usw. im Zelluloid- Zelluloidwaren, Celluloid usw. Auskunft zu erteilen.

Die Fabrikation von Glühstrümpfen aus Kunstseide. Die zuerst von Knöfler, später von Dr. Lecy und Plaissetty ausgearbeiteten Verfahren, Kunstseide zur Herstellung von Glühstrümpfen zu verwenden, bestanden im wesentlichen darin, die Thorium- und Cernitrate mit einer Äther-Alkohollösung und Nitrozellulose zu mischen und diese Lösung durch äußerst feine Öffnungen zu pressen. Ein technischer Erfolg wurde aber erst erzielt, als Plaissetty dazu überging, den fertigen Kunstseidenstrumpf mit der Leuchtflüssigkeit zu tränken. Die überwiegende Fähigkeit des aus letzteren erhaltenen Kunstfasern bestehenden Gewebes, 30% mehr Leuchtflüssigkeit aufzunehmen als ein aus andern [illegible] Baumwoll- oder Ramiefasern gebildetes Gewebe, drückt auf der Leuchtkraft der Kunstseide, die in der Leuchtfähigkeit schmilzt und zu einem gelatineartigen Masse wird, um dann Trocknen die frühere Form wieder anzunehmen, dabei aber die aufgenommenen Leuchtsalze in innigster Mischung mit der Zellulose zu behalten. Versucht man, einen aus diesem gewöhnlichen Gewebe hergestellten Glühstrumpf zu tränken, so verhält die Arbeit wenig der heiligen Verbrennung die durch die Salpetersäure der Thornitrate verursacht wird. Plaissetty hat diesen Übelstand durch Behandlung des Gewebes mit Ammoniak beseitigt. Die wirtschaftliche Verwertung dieses 1903 in Deutschland und 1904 in den Ver. Staaten patentierten Verfahrens leidet indessen an der Beschränkung, daß sich die Glühstrümpfe nicht in halbfertigem Weise mit Kollodium überziehen lassen und daher in weiterem Zustande versandt werden, wo erst aus der Brauereigesellschaften oder vor der Benutzung gehärtet zu werden. Auf dieser von Plaissetty geschaffenen Grundlage haben andere Forscher die technische Fabrikation von Glühstrümpfen aus Kunstseide vervollkommnet. Sie zeichnen sich durch vier Richtungen aus: 1. durch vollkommen glühfädenige Zylindrische Struktur und ideale Zusammensetzung, die sich vorher bestimmen und genau regeln lassen, während die Naturfasern nach beiden Richtungen große Abweichungen aufweisen. Namentlich sind in letzteren die Verunreinigungen sehr ungleich verteilt, was zu schwachen Stellen in dem Glühstrumpfe Veranlassung gibt. Ein besonderer Vorzug der Kunstseidenstrümpfe besteht darin, daß sie in der Naturfaser enthaltene schädliche Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Eisen, Aluminiumoxyd usw. bei der Herstellung der Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakverfahren gleich von Anfang an ausgeschlossen werden, da sie in der Kupferoxydammoniaklösung unlöslich sind. 2. Durch weit größere Zugfestigkeit. Die feste Kunstseide ist von unbegrenzter Länge, während die Baumwollfaser nur eine Länge von 25–35 mm und die Ramiefaser eine solche von 60–250 mm besitzt und beide hohl, dabei häufig plattgedrückt und verzweigt sind. Ein abgebrannter Kunstseidenstrumpf vermag ein an das Gehänge aufgehängtes Gewicht von 1 Unze (= 28,34 g) zu tragen, ohne zu zerreißen, auch kann man ihn mit der Hand zusammendrücken und wieder gerade machen. 3. Durch Beständigkeit der Leuchtkraft. Baumwollstrümpfe haben in 1000 Stunden bis 35% ihrer Leuchtkraft ein, auch geht die Lichtfarbe in Weiß über. Ramiestrümpfe zeigen, solange diese Schrumpfung einsetzt, auch nach 1000 Stunden nur geringe Veränderung, andererseits nimmt die Leuchtkraft um 16–40% ab, das Licht gewinnt auch hier eine weniger Färbung. Bei den Kunstseidenstrümpfen nimmt dagegen die Leuchtkraft in den ersten 100–200 Stunden um 10% zu, um sich sehr lange Zeit danach nicht zu verändern. Ebenso zeigt die Lichtfarbe nach 1000 Stunden keine merkliche Veränderung. 4. Durch Abwesenheit von Schrumpfung und geringerer Brüchigkeit derselben. Baumwollstrümpfe, namentlich die schlechteren Sorten, schrumpfen nach 200–300 Stunden merklich, während der folgenden 200–300 Stunden, wodurch natürlich die Leuchtkraft abnimmt und, falls die Gasdüse nicht reguliert wird, Rußbildung verursacht wird; gleichzeitig verändert sich der weiche, biegsame Zustand in einen harten, spröden, so daß der Strumpf unter Druck zerbrechen wird. Die Ramiestrümpfe schrumpfen nur sehr wenig, werden indessen auch hart und spröde. Die Kunstseidenstrümpfe schrumpfen auch nach mehr als 1000 Stunden überhaupt nicht und verlieren auch ihre Festigkeit in weit geringerem Grade. Die zerbrechen Strümpfe insbesondere bewahren selbst nach 1000 Stunden ihren weichen und biegsamen Zustand, so daß sie sich drücken lassen, ohne zu zerbrechen. (Nach einem Aufsatz von S. Galdiroda in Progressive Age 1914 Bd. 30 S. 7–89. durch Chem. Techn. Report der Chem.-Ztg. Cothen.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o.	B. 65482	Herstellung von [illegible] aus festen Ölen und Wachsen, Erdharzen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin sowie den Erd- und Montanwachsen. — (Zus. z. Anm. B. 60342.) — C. F. Imaddiger & [illegible] in Mannheim. — 27. XII. 11.
12o.	R. 33232.	Herstellung eines Gemisches von Camphen und Isobornylacetat aus Pinenchlorhydrat. — D. C. Rudas & Co. — Hamburg-Wandsbeck. — 23. II. 12.
22h.	B. 63451.	Verfahren zur Verhütung des Ca[illegible] von Holzöl beim Erhitzen. — A. Uzlegat in Charlottenburg. — 26. IX. 12.
29a.	R. 35461.	Vorrichtung zum Aufschließen von Stroh und anderen Vegetabilien zum Zwecke der Gewinnung von spinnbaren Fasern. — F. Weindmann in Barmen. 6. V. 12.
40c.	A. 22170.	Einrichtung zum Einfüllen, Aufbewahren und Ablassen feuergefährlicher Flüssigkeiten mittels einer schweren neutralen Flüssigkeit. — Julius Pintsch, A.-G. in Berlin. — 26. VI. 11.
12o.	B. 67492.	Darstellung von Cellulosederivaten des Acetaldehyds. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 20. V. 12.
12o.	F. 34122.	Darstellung von 1,3-Butylenglykol. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 12. III. 12.
23c.	C. 17927.	— C. 19045. — C. 14648. — C. 16000. — Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Appreturmittel u. dgl. geeigneter Ölgemische. — Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. — 7. V. 10 und 19. IV. 10.
41.	F. 17994.	Verfahren zur Herstellung einer Abart von Linoleum. — Dr. Walter Stadt in Hamburg. — 13. IV. 12.
39b.	H. 53878.	Verfahren zum Koagulieren und Destillieren des Saftes von Gummibäumen. — Martin Hodl in Colombo (Ceylon). — 6. IV. 11.
12o.	C. 21000.	Verfahren zur Acetylierung der Zellulose und ihrer Umwandlungsprodukte. — Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) und Dr. A. Lontz in Berlin. — 13. XII. 11.
39a.	F. 31963.	Maschine zum Waschen von Kautschuk. — Max Schubert und Runge in Spandau. — 4. III. 11.

Erteilungen.

22g.	251344.	Wasserdichte Folie. — G. Pilz in Ofringen (Schweiz). — 6. VI. 12.
12o.	254619.	Verfahren zur Darstellung von Ölgelatinen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 14. III. 11.
22d.	255132.	Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern. — (Zus. zu Pat. 251322.) — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 24. II. 12.
29b.	255445.	Verfahren zur Herstellung künstlicher Seidenfäden aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose unter Verwendung von Ätzalkalilauge als Fällmittel. — Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. in Groß-Auheim bei Hanau a. M. — 14. X. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. [illegible] Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von [illegible] & Cie., kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Uffhausen i. E.), Dr. Robert Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gensbauer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Eberswalde), Dr. Hermann Staudinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Januar 1913 | [illegible] | 3. Jahrgang Nr. 2

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Einige Versuche zur Herstellung von Linoleum mit bisher zu diesem Zwecke nicht benutzten Materialien.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Trier.

Die ganz enorme Preissteigerung, die das Leinöl, das wichtigste Material der Linoleumindustrie in den beiden vergangenen Jahren erfuhr und die jetzt erst wieder normalen Verhältnissen einigermaßen Platz macht, ließ die Fabrikanten von Linoleum nach einem billigeren Ersatzmittel Umschau halten. Wer die Scheu kennt, die man in den Kreisen der Linoleumfachleute jeder Neuerung entgegenbringt — da man Fehlschläge fürchtet, die sich oft erst zeigen, wenn man schon gar nicht mehr an die im Betriebe vorgenommene Aenderung denkt — muß es auffällig finden, daß sich die großen Werke in Deutschland zum Teil sogar dazu entschlossen, kleine Oxydationshäuser, weil die vorhandenen mit einer Fassungskraft von über 100 t dazu wenig geeignet sind, zum Studium des Verhaltens anderer trocknender Oele zu bauen, ohne die Not zwang sie zu versuchen, ob es nicht möglich sei, vom Althergebrachten abzuweichen. Es war ein schwerer Schritt, aber es war gleich bei dem ersten Oele, das man zu dem Zwecke heranzog, dem Sojabohnenöle, von einem vollen Erfolge begleitet. Man versetzte auf die Nachricht hin, es würde in England in gleicher Weise verfahren, das Leinöl mit 25% Bohnenöl und verfuhr mit dem Gemisch wie bisher mit dem Leinöl allein, d. h. man kochte es erst nach einem Zusatze von 2% an Bleistoffen Firnis daraus, den man dann durch Uebergießen von aufgespannten Baumwolltüchern bei etwa 40° in festes Oel überführte. Bei der Verarbeitung von mehr als 100000 kg dieses Produktes zu Linoleum- und Granitlinoleum zeigte sich nicht der mindeste Uebelstand oder gar ein Fehler. Aber auch dann, wenn das Bohnenöl, welches vermittelst eines Schnelloxydationsverfahrens, also durch Einblasen von Luft in das 100° warme Oel verfestigt worden war, für sich allein zu Linoleumzement verschmolzen worden war, ließ das damit verfertigte Ware nichts zu wünschen übrig.

Weiter wurde das Nigeröl und das Maisöl einer eingehenden praktischen Erprobung unterworfen, indem sie in gleicher Weise behandelt wurden, wie zuletzt beim Sojabohnenöl geschildert wurde. Auch hier läßt sich nur Günstiges berichten; die Versuche erweitern sich nach jeder Richtung hin, und es läßt sich voraussehen, daß Werke, die einigermaßen mit der Zeit fortschreiten, bei entsprechenden Oelpreisen sich diese Resultate zu nutze machen werden. Als ganz besonders interessant möge die Tatsache hervorgehoben werden, daß sich von den drei genannten Oelen das Negeröl am leichtesten oxydieren ließ, was nicht etwa ein Zufallsergebnis an kleinen Mengen ist, da immer je 100 kg unter vollständig gleichen Bedingungen mit einem kräftigen, durch ein Rootschen Gebläse erzeugten Luftstrom durchblasen wurden. Das Parakautschukbohnenöl, welches freilich nur in geringen Mengen zur Verfügung stand, nimmt ebenfalls sehr leicht Sauerstoff auf und wird fest; ihm läßt sich, wenn es jemals in genügenden Mengen zu entsprechenden Preisen auf den Markt kommt, eine gute Zukunft prophezeien.

Um zur Beurteilung der Versuche einigen Anhalt zu geben, mögen nachstehend die Formeln für die Zusammensetzung des Linoleumzementes und der Ware gegeben werden, die, um gute Vergleiche zu ermöglichen, für die Oele übereinstimmend benutzt wurden:

Zement	Ware
1000 Oxydierten Oel	25 Korkmehl
180 Kolophonium	20 Zement
90 Kaurikopal	16 Farbocker

Ueber das chinesische Holzöl ist schon früher berichtet worden, die daraus gewonnenen Produkte zeigen sehr häufig ein nicht ungleiches Verhalten, was wohl zum Teil an der Provenienz des Oeles, zum Teil aber auch an der Behandlung, die vielleicht nicht immer richtig ausgeführt wurde, liegen mag. 5 kg chinesisches Holzöl wurden mit 1,5 kg Walfischtran vermischt und geblasen in 2 Stunden bei etwa 250°. Das Oelprodukt wurde in zweimaliger Weise verarbeitet, indem einmal aus 25 Korkmehl, 18 Holzöl-Walfischtran und 8 Farbocker, das andere Mal aus 25 Korkmehl, 10 gewöhnlichem Zement, 8 Holzöl-Walfischtran und 8 Farbocker Linoleum gewalzt wurde. Noch zwei Jahre später war an beiden Proben nicht das geringste auszusetzen, sie waren vollständig normal ohne jeden üblen Geruch, dagegen resultierte mit einer Zusammensetzung

folgenden Zusammensetzung: 150 Robbentran, 10 rohes Holzöl, 840 ganz trockenes Waltranöl, 180 Kolophonium und 35 Kauriekopal eine ziemlich harte Ware, die leicht brach.

Ein weiteres recht interessantes Material, Mineral-Rodder, ein elastisch biegsamer, eckefreier und schwefelsaurer Asphalt, der seit Jahren von Lehmann & Voß in Hamburg an die Gummiwarenfabriken geliefert wird, um zur Gummifabrikation im weitesten Umfange verwendet zu werden (Dr. Esch, Der Gummitechniker 1910 Bd. I S. 133), ließ ebenso bei Benutzung zur Linoleumfabrikation auf brauchbare Ergebnisse hoffen, mit einem Zusatz von 1000 Waltranöl, 220 Kolophonium, 80 Kauriekopal und 50 Mineralrubber wurde ganz der Erwartung entsprechend eine einwandfreie Ware erhalten.

Fast gleichzeitig mit der Leinölteuerung begannen die Preise für das Kolophonium in die Höhe zu gehen, ohne jedoch die jetzt auf ihren früheren Stand zurückzukehren. Es schien beinahe, als ob sich ebenso dafür ein Retter in der Not finden wolle, indem ein bisher ziemlich unbeachtet gebliebenes Material, das Kautschukharz, welches zu ziemlich niederem Preise von 16—20 Mk. für 100 kg angeboten wurde und in reichliches Menge auf dem Weltmarkte sich fand, einen vollständigen Ersatz bieten würde, doch sind seine Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Harzes recht abweichende, so daß die meisten Firmen die in dieser Sinne unternommenen Versuche aufgegeben haben. Trotzdem läßt sich nicht leugnen, man kommt bei einigermaßen vernünftiger Zusammenstellung zu recht zufriedenstellenden Resultaten. Der Wert des Kautschukharzes dürfte aber für den, der offene Augen hat, in einer ganz anderen Richtung liegen. Bekanntlich befürchtet man, daß in Niederländisch-Indien der Vorrat des Bodens an Kauri-kopal in nicht mehr fern liegender Zeit erschöpft sein wird, weshalb man schon seine Zuflucht dazu genommen hat, die Kaurifichten anzuzapfen. Hier kann das Kautschukharz als Äquivalent eintreten, was praktisch eine vollkommenste Bestätigung fand.

Wenn noch kurz das Guttaperchaharz, so wie es die Seekabelwerke in Nordenham, die es aus der Guttapercha mit Gasolin ausziehen, erwähnt wird, dessen billige Anwendung in der Linoleumfabrikation weitere Ausblicke eröffnet, so dürften wohl damit eine ganze Reihe neuer Anregungen gegeben sein.

Leinölersatzmittel.

Von Dr. A. v. Unruh, Berlin.

(Schluß.)

Dr. Cl. Grimme[39]) empfiehlt die fetten Koniferenöle aus den Samen der Kiefer, Zwergkiefer, Zirbelkiefer, Pinie, Zypresse und Thuja wegen ihres vorzüglichen Trockenvermögens zur Verwendung in der Lack- und Farbenfabrikation als Leinölersatz. Mitsumaru Tsujimoto[40]) schlägt zur Herstellung von Lacken Kayaöl und Inudayaöl vor, während Julius Koebe[41]) anstelle von Leinöl für Firnisse und Oelfarben Johannisbeersamenöl, Himbeerkernöl und Erdbeersamenöl verwendet. Das aus den Früchten von Plukenetia conophora (Euphorbiaceae), einer in Kamerun wachsenden Schlingpflanze, gewonnene Oel ist dem Leinöl sehr ähnlich und gehört wie dieses zu den trocknenden Oelen. M. Kienle & Dieselhorst[42]) halten dieses Oel als Ersatz für Leinöl geeignet. —

Ein Zusatzpatent zu dem vorerwähnten D. R. P. 180 621 von A. Kronstein in Karlsruhe, das D. R. P. 204 398, schützt ein Verfahren, nach dem man statt Holzöl die anderen trocknenden Oele nach ihrer Fraktionierung durch bloßes Erhitzen zum Erstarren bringt, wodurch man ein festes Oel erhält, das sich zur Linoleumfabrikation eignet, nach dem D. R. P. 201 966 der chem. Fabrik Liegnitz, Meusel & Co. in Liegnitz, reduziert man trocknende fette Oele bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum durch Metallpulver (Magnesium oder Ferrum hydrogenio reductum) $3^1/_2$—4 Stunden bei 110—160°. Das entstehende Produkt dient als Isolierstoff, als Ersatz für Kautschuk und Guttapercha bei der Kabelfabrikation, zur Herstellung von Linoleum, wasserdichten Geweben etc. —

Die vorstehend angeführten trocknenden, halbtrocknenden und schwach trocknenden fetten Pflanzenöle sind bei geeigneter Behandlung mehr oder weniger befähigt, das Leinöl zu ersetzen. Die meisten der dahingehend ausgeführten Versuche haben die besten Resultate erzielt. Die Hinderungsgründe der Verwendungsmöglichkeit finden ihre Ursache zumeist in der Schwierigkeit der Beschaffung und der sich daraus ergebenden Seltenheit der Materialien, andrerseits in der hohen Preislage, die die des Leinöls oft weit übersteigt. Dies zeigt sich am deutlichsten beim Perillaöl aus. Sollte dieses sich z. B. ebenso wie jetzt das Oel der Sojabohne, die ebenso wie das Sojabohnenöl erst seit Ende 1906 auf dem europäischen Markt erschien und in der Saison 1909/10 in einer Menge von nicht weniger als 420 000 Tonnen Rohbohnen im Werte von 44 Millionen Mark und 3675 Tonnen Bohnenöl nach Europa verschickt wurde,[43]) in unseren Erdteil einführen, so wäre mit Sicherheit auf eine baldige Verdrängung des Leinöls durch das Perillaöl zu rechnen.

Vielfach hat man den Versuch gemacht, das Leinöl durch Trane oder Fischöle zu ersetzen. Namentlich in der Zeit hoher Leinölpreise treten Vermischungen und Verfälschungen mit solchen Oelen auf. Nach Meister[44]) sind die besten Trockner die aus Fischen (Heringen) gewonnenen eigentlichen Fischöle, während die dickeren Trane von Seesäugetieren (Robben, Waltran etc.) schlecht geeignet sind. Zu den Fischölen gehört der Menhadentran, der in Nordamerika vielfach als Leinölersatz verwendet wird, der spanische Sardinentran, der Heringstran und das japanische Sardinenöl. Am besten verwendet man Fischöle vermischt mit Leinöl oder anderen trocknenden Oelen. Nach Andés[45]) soll Fischöl mit einem geeigneten Trockenmittel (Holzöltrockner) in Mengen bis zu 25—50% behandelt einen Anstrich ergeben, der der Seeluft größeren Widerstand leistet als Leinölfarbe. Gut präparierter Menhadentran soll vor dem Leinöl gute Vorzüge besitzen und in der Wachs-, Leder- und Oeltuchfabrikation in Amerika vielfach im Gebrauch stehen. Nach Toch[46]) ist ein Menhadenöl ohne Sikkativ verwendbar für andere Fischöle verwendet

[39]) Chem. Ztg. XXXV, 721 und 935 (1911).
[40]) Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie, XVI, S. 74 (1909).
[41]) Chem. Revue, l. c., XVI, S. 71 (1909).
[42]) Lewkowitsch, l. c., Bd. II, S. 171.

[43]) Chem. Revue, l. c., XVII.
[44]) Zentralbl. f. d. Gummiflugeruindustrie, XVI, S. 11 u. 44 (1911).
[45]) Farben-Ztg. XVI, S. 20 (1911).
[46]) Farben-Ztg., XVII, S. 129 (1912).

man Trockenmittel, Holzöl mit Bleimanganoxyd gekocht in Mischung mit harzsaurem Bleimangan. Nach dem D. R. P. 129 808 von Dr. Hertkorn in Berlin erhält man durch Abkühlen von Fischölen und Tranen auf 5—25° unter Null unter Rühren und Abschleudern des flüssigen Anteiles von dem festen einen Leinölersatz. Das Zusatzpatent 137 306 erweitert dieses Patent auch auf die gleiche Behandlung aller leicht-, schwer- oder nichttrocknenden Pflanzenöle, z. B. Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Sonnenblumenöl, Nigeröl, Rüböl etc. Das englische Patent 17 378 von 1900 für A. Kronstein in Karlsruhe schützt die Herstellung von Firnissen aus trocknenden Oelen, Fischölen, Holzölen etc. Durch Erhitzen dieser Oele auf eine unter der Zersetzungstemperatur liegende Temperatur in einem geschlossenen Gefäß oder unter Luftabschluß oder geschützt vor oxydierend wirkenden Stoffen. Nach dem schwedischen Patent 11 316 von Claussen in Stockholm stellt man einen wohlfeilen Firnis für Anstrichzwecke in feuchter Luft durch Kochen von Fischöl mit Leinöl und Kautschuk her.

In Frankreich soll von Anstreichern ein Anstrichöl durch Mischen von Fischöl mit Weinessig, etwas Bleiglätte und Zinkvitriol, Abziehen des reinen Oeles und Zusatz von Leinöl und etwas Terpentin hergestellt werden [34]). In Amerika wird als Leinölersatz in der Farbenindustrie vielfach das sogenannte Linkolin verwendet. Dieses wird durch Behandlung von Fischöl (am besten Menhadenthran), welches in Benzol, Petroleumäther etc. gelöst ist, mit Chlorschwefel, Durchblasen von Luft und Zusatz von 2—4 % Terpentinöl hergestellt. Andés, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farben-Fabrikation S. 108).

Auch die nicht trocknenden Oele sind bei geeigneter Behandlung für manche Zwecke als Leinölersatz verwendbar. So ist der nach dem D. R. P. 104 499 von der chemischen Fabrik Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M. durch Erhitzen und teilweises Abdestillieren von Rizinusöl erhaltene Rückstand ein gut trocknendes Oel, das mit Sikkativen für Firnisse und Anstrichfarben gut geeignet ist.

Die Verwendung von Pflanzenölen aus der Klasse der Rüböle scheint bisher negative Resultate ergeben zu haben. Nach Versuchen von Andés sind sie als Leinölersatz nicht verwendbar.

M. Wilhuschewitsch in Nishny Nowgorod in Rußland stellt Firnisse her, indem er Oele, Fette, Fettsäuren mit einem Katalysator mischt und die Mischung in feinster Zerteilung der Einwirkung eines Oxydationsgases aussetzt (Engl. Pat. 15 440 von 1910). Die Herstellung von Linoleumfirnis oder ähnlichem Material schützt das D. R. P. 229 424 von A. Genthe in Frankfurt a. M. Danach mischt man nach irgendeiner Methode schnell oxydierte und zu feste Massen umgewandelte Oele mit rohem Oel. —

Bei der Verwendung von Mineral- und Harzölen erhält man schließlich auch wohl trocknende Produkte, doch weisen sie dem Leinöl gegenüber mancherlei Nachteile auf, wodurch sie nur für bestimmte Zwecke brauchbar sind und die aus trocknenden Oelen hergestellten Produkte nie ersetzen können [35]). —

Die aus Mineralöl hergestellten Imitationen trocknen meist sehr schwer und bleiben längere Zeit klebrig [36]). Nach dem D. R. P. 129 166 von F. Winkler werden Braunkohlenöle durch Erhitzen mit oder ohne Kalkwasser von Schwefelsäure befreit und so lange auf 300° erhitzt, bis die Masse fest geworden ist. Das Produkt wird in Petroleum, Benzin, Terpentinöl etc. gelöst und als Firnis verwendet. Mischungen von Mineralöl mit gut trocknenden Oelen haben sich wegen mangelnder Trockenfähigkeit nicht bewährt. Ein Verschnitt von Leinöl mit bis zu 10 % Mineralöl soll nicht schädlich sein. Zusätze von harzsaurem Blei oder -Mangan scheinen jedoch die Trockenfähigkeit zu erhöhen. Das Blasen der Oele zeigt auch hier gewisse Vorteile, da derart behandelte Oele das lästige Nachkleben nicht mehr zeigen. —

Nach Boley [37]) lassen sich sehr gut trocknende Harzölfirnisse am besten durch einfache Behandlung, z. B. durch Oxydation oder durch Zusatz von Sikkativen (fett- und harzsaure Mangan- und Bleiverbindungen) herstellen. Die Erzeugung eines Firnisersatzes aus Harzöl schützt das D. R. P. 154 219 von R. Blume in Magdeburg. Man vermischt Harzöl mit schwer oder nicht trocknenden Oelen, z. B. Rizinusöl, Mandelöl und Braunpech. Der Firnis soll leicht trocknen und nicht kleben. Das Zusatz-Patent 154 736 ersetzt die Verwendung von Mandelöl durch Mineralöl. Eine merkwürdige Behandlung von Harzöl, um einen guten Leinölersatz darzustellen, empfiehlt Charbonnier [38]), der Harzöl zuerst mit überhitztem Dampf abdampft, auf offenem Feuer erwärmt und dann unter Kochen gut geröstetes Brot, Kartoffeln, Zwiebeln und Leinsamen zusetzt. Charbonnier will auf diese Weise die schweren und viskosen Anteile und das Harz beseitigen und einen guten Leinölersatz erhalten. Die destillierbaren und nicht verseifbaren Harzöle der Rohgutta liefern glänzende und gut trocknende Firnisse.[39])

Die durch Auflösen von Harzen oder Kolophonium in geeigneten Lösungsmitteln erzeugten Leinöl- und Firnisersatzmittel zeigen sehr ungünstige Eigenschaften. Wenn sie auch schnell trocknen, so behalten sie eine gewisse Klebrigkeit, die Neigung rissig zu werden und abzuspringen und sich zu Pulver zerreiben zu lassen. Ein Zusatz von Harzöl erreicht eher Nachteil, nämlich ein langsameres Trocknen und keine größere Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse [40]). Das D. R. P. 105 348 von J. Goldblum in Dublin schützt ein Verfahren zur Herstellung eines schnell trocknenden Ersatzmittels für Leinölfirnis durch Auflösen von Kolophonium in Benzin oder Naphtha, Behandlung mit festen Alkalikarbonaten und Filtrieren des Rückstandes. Brauchbarere Anstrichöle erhält man durch Verseifung von Kolophonium mit Natriumhydrat und Zusatz eines löslichen Metallsalzes [41]). Das erhaltene harzsaure Metalloxyd löst man in Leinölfirnis und verdünnt mit Harzöl oder einem anderen Lösungsmittel. W. A. Smith in Cleveland erhält durch Kochen von Kolophonium mit konzentrierter Schwefelsäure, bis das Gemisch zu schäumen aufhört, und durch nachherigen Zusatz von raffiniertem Mineralöl einen Leinölersatz (D. R. P. 141 258). Ein Verfahren zur Herstellung von Firnissen durch Erhitzen von Kopal unter Druck mit Destillaten von Petroleum oder Oelschiefer schützt das D. R. P. 231 405 für Halford Strange, Staple Inn und Rivoltère Burell, Burelle Wharf, London. Nach dem schwedischen Pat. 1339 stellen J. S. Ammundsen, Petersen und Rasmussen in Kopenhagen einen Linoleumersatz her, indem sie Harz mit Fett und vegetabilischem Oel

[34]) Zieke-Seeligmann, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie 1910, S. 677.

[35]) Andés, Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie, XIII, S. 57 (1906).

[36]) Zieke-Seeligmann, Handb. d. Lack- und Firnisindustrie, 1910, S. 678.

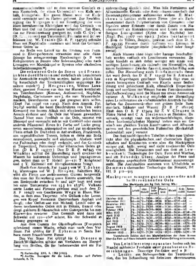
[37]) Andés, Die Surrogate der Lack-, Firnis- und Farben-fabrikation, S. 118.

[38]) Chem. Revue, XV, S. 104 (1908).

[39]) Andés, Chem. Ztg. XXV, S. 1051 (1901).

[40]) Zieke-Seeligmann, Handb. d. Lack- und Firnis-Industrie, 1910, S. 678.

[41]) Andés, Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farben-Industrie.



zusammenschmelzen und zu dem warmen Gemisch etwas Kautschuk, der einen Ueberschuß von Kalk enthält, hinzugeben. Die ganze Masse wird mit Korkmehl vermischt und zu Platten geformt. Zur Beschleunigung des Vorganges und zur Beseitigung der vom Harz herrührenden Klebrigkeit wird das Gemisch von Harz und Oel mit Salpetersäure behandelt. Ein Harz, das zur Firnisbereitung geeignet ist, stellt G. Orlow (D. R. P. 191011) aus Terpentinöl, Formalin und Schwefelsäure her. W. Traine (D. R. P. 154756) schmilzt Harz mit Naphthalin zusammen und setzt das Gemisch fetten Oelen zu.

An Stelle von Leinöl für die Bindung von Formsand in Eisengießereien verwendet man sehr dünnflüssige bis zehnprozentige Harzlösungen (z. B. von Kolophonium in Benzin oder Solventnaphta) oder auch Lösungen von Manilakopal in Spiritus oder alkalischen Schellacklösungen.[10])

Die schweren Oele der Stein- und Braunkohlendestillation sind mehrfach als Leinölersatz für Anstrichöle empfohlen worden, haben jedoch häufig hinsichtlich der Trockenfähigkeit ungünstige Resultate erzielt[11]). J. Helgesavee, Wilmes Lawshure, gewinnt Firnisse aus den mit Harzen kombinierten Teerdestillaten (Kreosot, Anthracenöl, Naphtha, Naphthalin, Carbolsäure usw.), die zum Wasserdichtmachen, Desinfizieren usw. gut geeignet sein sollen. (Engl. Pat. 11398 von 1904). Nach dem Amerik. Pat. 707838 werden die beim Durchrühren von Teer oder Kreosotöl mit festem Alkali sich abscheidenden festen Anteile entfernt und die Oele mit Wasser gewaschen. Darauf bläst man Preßluft in die Oele, versetzt mit Bleioxyd und vermischt zuletzt mit Cottonöl oder einem anderen Pflanzenöl. Einen für Farbe und Lacke geeigneten wasserfesten, antiseptischen und gut trocknenden Firnis erhält Dr. Duhelen in Aubervilliers, Frankreich, aus vegetabilischen Teeren, indem er diese mit Soda neutralisiert, auswäscht und eindampft. Alsdann wird mit Fichtenharz oder dergl. verkocht, und das Gemisch in Terpentinöl, Petroleum oder ätherischen Oelen gelöst. (D. R. P. 143777.) Das D. R. P. 248443 von Winkler schützt die Herstellung rasch trocknender Massen für isolierende Ueberzüge und Imprägnierungen, indem man 90 T. Holzöl, 30—170 T. Rohphenol und 5 T. Ricinusöl auf Honigkonsistenz bringt.

Nach dem Amerik. Pat. 744413 von W. T. Scheele, übertragen auf W. J. Hooper, Baltimore Md., wird ein Firnis aus zerkleinertem Gummi hergestellt, den man der Einwirkung eines Ketons unterwirft, dessen Siedepunkt zwischen 80 und 227° liegt und zwar bei einer Temperatur von 15,5 bis 183° C. Vulkanisierte Lacke und Firnisse gewinnt man nach dem D. R. P. 166477 von Geschwister Wege in Hann. Münden, indem man Terpentin oder Oellack oder Lösungen von Kopal, Bernstein, Dammarharz, Asphalt und dergl. oder Oelfirnisse aus Mohnöl, Leinöl oder anderen trocknenden Oelen mit in Benzin, Benzol oder dergl. gelöstem Rohkautschuk oder Guttapercha bis zum Klarwerden erwärmt. Das Gemisch wird dann mit Schwefel auf 120—160° erhitzt, bis der Schwefel in Lösung gegangen ist.

Aus dem Gummi der Okotillopflanze (Fouquiera splendens), einem Wachs, erhält man nach dem Ver. Staat. Pat. 966814 für F. Ephraim in Santa Barbara einen brauchbaren Firnis.

Das Ver. Staat. Pat. 967738 für G. Dieterle in Zürich-Wollishofen schützt ein Verfahren zur Herstellung von Stoffen, die für Isolierzwecke und zur Firnisherstellung dienlich sind. Man läßt Fettsäuren auf Albuminstoffe, Keratin oder Aminosäuren unterhalb der Zersetzungstemperatur aufeinander wirken. E. Matthews in London stellt einen Firnis oder ein Farbzusatzmittel durch Polymerisation von Cinnamen oder Styrolen unter Erhitzen oder durch Zusatz von Natriummetall als Kontaktsubstanz und Lösen in einem flüchtigen Lösungsmittel (Xylol oder Naphtha) her. (Engl. Pat. 16277 von 1911). Jules Berlaimont in Bois de Villers, Belgien, gewinnt nach dem D. R. P. 233335 Firnisse durch Auflösen von Linoxyn in flüchtigen Lösungsmitteln (Amylalkohol oder Amylacetat).

Auch Massen ohne ölige oder harzige Beschaffenheit werden vielfach als Leinölersatz verwendet. Zumeist handelt es sich dabei weniger um einen vollwertigen Leinölersatz als vielmehr um Materialien, die, einem bestimmten Zwecke dienend, möglichst billig sein sollen. Die Herstellung eines Bindemittels dieser Art wird durch das D. R. P. 120037 für S. Amundsen in Kopenhagen geschützt. Danach fügt man zu einem homogenen Gemisch von Kasein, einer Seifenlösung und gelöschtem Kalk, allmählich Terpentinöl hinzu und verdünnt mit Wasser bis zur Firniskonsistenz. Zur Aufbewahrung wird die Masse mit etwas Ammoniak versetzt. A. Wilkening empfiehlt zur Herstellung eines Leinölersatzes als vorbereitenden Anstrich für Oelfarben das Zusammenkochen von grüner Seife, Bernsteinlack, Sikkativ und Wasser. (D. R. P. 181190.) Nach dem D. R. P. 175414 für E. V. Clausen in Nörre Nebel und C. A. Hermann in Skelskör, Dänemark, erzeugt man ein widerstandsfähiges, elastisches linoleumähnliches Material, indem man ein Gemisch aus gleichen Teilen Kaseïnnatron und Albuminnatron mit den gewöhnlichen Füllstoffen (Korkabfall, Lederabfall usw.) versetzt.

Die drei nachfolgenden Tabellen sollen eine Uebersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften und Konstanten sowie über die Marktpreise einiger gut, halb, wenig und nicht trocknender Oele ermöglichen. Die Konstanten sind aus dem im Lewkowitsch, Technologie der Oele, Fette und Wachse, und im Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten angehäuften Zahlenmaterial zusammengestellt. Die Acetylzahlen stammen von Ubbelohde in Dammers chemischer Technologie der Neuzeit, Bd. III, S. 512—515.

Marktpreise einiger gut trocknender und halbtrocknender Oele

Der Marktpreis pro kg Oel betrug Mk.:

	Leinöl	chin. Holzöl	Sojabohnenöl	Fischtran	Mohnöl	Erdnußöl	Sesamöl
Oktober 1911	79—80	73—78	56—59	41—46	66—67	62—65	—
November 1911	63—66	72—73	58—59	36—37	66—67	[illegible]	—
Dezember 1911	71—71	73—73	56—59	[illegible]	62—63	56—61	—
Januar 1912	79—80	72—73	50—59	[illegible]	60—66	59—60	—
Februar 1912	76—78	90—91	50—60	[illegible]	59—61	59—60	—
März 1912	74—78	90—91	[illegible]	[illegible]	56—56	56—57	68—70
April 1912	77—78	90—91	59—59	[illegible]	53—56	58—59	68—70
Mai 1912	84—86	90—91	[illegible]	[illegible]	60—61	59—61	68—72
Juni 1912	85—86	[illegible]	58—59	[illegible]	[illegible]	[illegible]	70—73
Juli 1912	71—72	72—76	[illegible]	[illegible]	61—62	[illegible]	71—73
August 1912	70—71	70—72	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
September 1912	67—68	70—71	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Oktober 1912	61—62	70—71	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

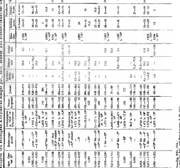
Vorstehende Zahlen sind den Marktberichten der chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie sowie der Farben-Zeitung entnommen.

Von Leinölersatzpräparaten finden sich im Handel zahlreiche Produkte unter geschützten Bezeichnungen. Derartige Produkte sind z. B.:

1. Leinin, ein Nebenprodukt der Teerdestillation, das bei Behandlung mit Salzsäure, chromsauren

[10]) Farben-Ztg. XVI, S. 1288 (1911).

[11]) Andés, Surrogate für die Lack-, Firnis- und Farbenindustrie, S. 75.



Physikalische und chemische Konstanten einiger gut-, halb-, schwer- und nichttrocknender Oele

Name des Oeles	Spez. Gew. bei 15°	Erstarrungspunkt	Brechungsexponent (Refraktometer)	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meissl-Zahl	Hehnerzahl	Acetylzahl	Fettsäuren Spez. Gew.	Fettsäuren Schmelzpunkt	Fettsäuren Erstarr.-Punkt	Fettsäuren Verseif.-Zahl	Fettsäuren Jodzahl
										in Graden	in Graden		
1. Leinöl	0,930—0,934	—16° bis —20°	1,4832—1,4852 b. 15°	188—195	170—196	0	95,5	8,5	0,923 b. 15°	13—20	13—20	198,8	178—192
2. Hanföl	0,970	—	—	191—195	163—172	—	—	—					
3. Chin. Holzöl	0,935—0,942	unter —17°	1,503 b. 19°	190—211	150—122	—	96,4—96,6	—		30—45	34—37		144—160
4. Sojabohnenöl	0,924—0,927	—2 bis —15°	1,4721—1,4748 b. 15°	121—193	125—132	—	25,5			27—29	22—25		115—122
5. Perillaöl¹)	0,930		1,4821 b. 15°	190	206					2			211
6. Mohnöl	0,924—0,927	—17° bis —19°	1,477 b. 16°	193—197	134—158	0	94,2—95,3	13,1	0,8886 b. 100°	20—21	16,5	199	112—139
7. Walnußöl	0,924—0,926	—18° dick —27,5° erstarrt	1,4888 b. 15°	186—197	142—152	0	25,4		0,921 b. 15°	12—20	12	190—191	160
8. Sonnenblumenöl	0,920—0,926	—17° bis —18°	1,461 b. 60°	188—112	124—133	—	22			17—23	17—10	201,5	124—134
9. Maisöl	0,921—0,926	—10° bis —20°	1,4165 b. 15,5°	188—112	112—132	2,5—4,2	93,2—25,2	7,8—8,12	0,853 b. 100°	14—20	15—16	196—200	115—132
10. Hanföl	0,925—0,931	—10° dick —27° erstarrt	Oleorefraktometer bei 25° 21—27	192—125	121—166	—	—	7,5—20		17—12	14—16		122—121
11. Saftoröl	0,922—0,926	—	1,477 b. 16°	126—122	126—122	0,5—1,6	95,2						
12. Nigeröl	0,924—0,927	—9°	1,4765 b. 19°	124—22	121—133	0,1—0,6	94,1		0,889 b. 100°	29			147,5
13. Baumwollsamenöl	0,920—0,924	—	76—72,5 b. 15°	121—192	106—122	—	25,2			20—21	12		111—121
14. Zedernußöl	0,930	—20°	—	122	100—122	2,0—2,2	91,7—93,2			11,5			121,3 fest 124,2 flüssig
15. Kürbiskernöl	0,920—0,929	—15° bis —18°	72—73 b. 25°	189—122	113—130	—	26,2			27—30	24,5		
16. Leindotteröl	0,922—0,925	—17° bis —19°	Oleorefraktometer 32 b. 22°	188	122—153	—	—			18—20	16—14		136,8
17. Baumwollsaatöl (Cottonöl)	0,922—0,930	2 bis —12°	1,472 b. 15°	121—198	101—111	—	25,2	16,6	0,842 b. 100°	34—38	31—41	201—204	111—145
18. Olivenkernöl (Sulfuröl)	0,912—0,932	—	1,4685—1,4668 b. 25°	182—188	21—88			22,6					
19. Erdnußöl (Arachisöl)	0,916—0,932	—3° bis —7°	1,466—1,472 b. 20°	184—196	87—100		95,6—95,8	3,4	0,847 b. 100°	27—31	29—30	210,5	26—100
20. Oel v. Plukenetia conophora²)	0,928	—32°	1,4830 b. 17,5°	192	177								187,4
21. Meerrettigöl	0,931—0,932	—6°	80,7 b. 25°	188—192	154—179	2,4	—						
22. Fischtran (Japantran)	0,916	—	—	186—127	100—121	—	21,5—97,8				27—28		
23. Robbentran	0,924—0,932	—2° bis —3°	1,4760 b. 22°	112—196	125—150	—	91,5—96,0						
24. Sesamöl	0,921—0,923	—2° bis —6°	1,472 b. 18°	187—192	103—112	0,4—1,2	25,2	11,5		26—32	20—25	199—201	109—112
25. Rüböl	0,911—0,918	2 bis —10°	1,472—1,473 b. 15°	166—179	18—100	0—0,2	21,5	6,2	0,858 b. 100°	17—22	12—15	186	96—120
26. Rizinusöl	0,961—0,972	—12° bis —18°	1,479 b. 15°	112—188	82—88	1,4	—	112—156	0,896 b. 50°	13	3		87—88

¹) Meister, Farben-Ztg. XVI. 1911.
²) Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie, S. 76, 1910.

Kali und Wasser einen tadellosen Leinölersatz liefern soll.²²)

2. Gummiol Sikkatif-Leinölfirnis von der Lackfabrik Carl Gründel in Dresden, ein billiger und schnell trocknender Firnisersatz²³).

3. Leinöllack, feinster Ersatz für Leinölfirnis, sehr hell und nicht nachklebend, Lack- und Farben-Industrie Schuck & Co., G. m. b. H. in Mühlheim (Ruhr) Saarn.

4. Colonia Farnie, Leinölersatz, Cenri & Banr G. m. b. H. Köln-Ehrenfeld.

5. Ersatz, Leinölersatz, Lackfabrik Simmann, Schmidt & Co., Hamburg.

6. C. F. W. Linie, vollwertiger Ersatz für Leinölfirnis. Chem. techn. Werke Paul Bohme, Oberschönau bei Chemnitz i. Sa.

²²) Farben-Ztg. XV. S. 2820 (1910).
²³) Farben-Ztg. XV. S. 1224 (1910).

7. Luminit, zuverlässigstes Lacköl, goldgelb wie Leinölfirnis. Gustav Lauchts Nachf., Leipzig-Lindenau.

8. Arabinol-Firnis, Leinölfirnisersatz. Edmund Müller & Mann A.-G., Berlin-Tempelhof 14.

9. Esandha-Firnis, Firnisersatz. Schicke dann & Hartmann, Zwickau (Sachsen).

10. Dilnin-Oelfarben ersetzen die teueren Leinölanstriche. Chem. Fabriken von Dr. Kurt Albert in Biebrich a. Rh.

11. Extra-Firnis „Varnol" trocknet schneller, härter und blanker als reiner Leinölfirnis. J. Platschat, Firnisfabrik in Hamburg 37.

12. Grundin. Sachs. Grundin-Fabrik von Köhler & Co. in Dresden 27. F.

13. Lachol A 47, ges. gesch. Nr. 62740, bester Firnisersatz. C. F. Hayde G. m. b. H. in Berlin-Britz.

14. Folavegol, bestes Leinöl-Ersatzprodukt. Chem. Lack- und Farbwerke Seckenheim b. Mannheim.

15. Pal-Spachtelgrund und Porlgrund D. R. P., Paul Jäger, Stuttgart 3.

Löslichkeit einiger gut, halb-, schwer- und nichttrocknenden Oele.

Die Oele wurden mit dem gleichen Volumen Lösungsmittel im Reagierglas übergossen und durchgeschüttelt. Dabei zeigte sich das in nachfolgender Tabelle angegebene Verhalten.

	Aceton	Alkohol	Benzol	Toluol	Schwefelkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff	Pyridin	Trichloräthylen	Anilin	Dimethylsulfat	[illegible]	Eisessig	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1. Leinöl	Sämtliche Oele löslich	wg. l. gelb gef	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Sämtliche Oele löslich	Fast sämtliche Oele löslich	tw. l. dunkel gef	Nr. 1—12 löslich	wg. l. gelb gef	Sämtliche Oele löslich	l. nl.	Sämtliche Oele löslich
2. Standöl		wg. l.								tw. l. Masse rötlich gefärbt		l. nl.		m	
3. Chin. Holzöl		l. nl.								nl. wird fest		nl.		nl	
4. Sojabohnenöl		wg. l. gelb gef								tw. l. dunkel gef		l.		l.	
5. Perillaöl		wg. l.								tw. l. dunkel gef		l.		l.	
6. Mohnöl		tw. l.								tw. l. gelb gef.		l. nl.		l.	
7. Walnußöl		tw. l. farblos								tw. l. dunkel gef.		l.		l.	
8. Sonnenblumenöl		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		nl.		l.	
9. Maisöl		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		l. n.		l.	
10. Hanföl		tw. l. gelb gef								tw. l. dunkel gef.		wg. l.		l.	
11. Leindotteröl		l. nl.								tw. l. dunkel gef.		nl.		l.	
12. Baumwollsamenöl (Cottonöl)		tw. l.								tw. l. dunkel gef.		l.		l.	
13. Olivenkernöl (Sulforöl)		teil. l. trübe								tw. l. dunkel gef.	l. nicht gef	l.		l.	
14. Erdnußöl		l. nl.								tw. l. dunkel gef.	Nr. 14—22 löslich	nl.		l.	
15. Menhadentran		l. nl.								tw. l. dunkel gef.		f. nl.		f. nl.	
16. Fischtran (Japantran)		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		nl.		l.	
17. Robbentran		wg. l.								tw. l. dunkel gef.		wg. l.		nl	
18. Sesamöl		tw. l.								wg. l. dunkel gef.		nl.		l.	
19. Rüböl		wg. l. gelb gef							f. nl.*)	wg. l. dunkel gef.		wg. l. gelb gef.		l.	
20. Kienöl		nl.	nl.						l.	wg. l. rot gef		l.		l.	
21. Dorschöl Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M.		f. nl.	l.						l.	tw. l. dunkel gef.		tw. l. nl.		l.	
22. Harzöl		l.	l.						l.	tw. l. dunkel gef		l.		f. nl.	

l. = löslich; tw. l. = teilweise löslich; f. nl. = fast nichtlöslich; nl. = nicht löslich; wg. l. = wenig löslich.

*) Die Schwerlöslichkeit des Rüböls in Anilin bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich zum qualitativen Nachweis des Rüböls im Leinöl, auch in Gegenwart von Sojabohnenöl benutzen. Bei einem Gehalt von 20—30% Rüböl tritt auf Zusatz der drei- bis vierfachen Menge Anilin eine deutliche Trübung, bei einem größeren Rübölgehalt nach kurzer Zeit eine Oelabscheidung ein.

Das Linoleum.

Von Dozent Dr. Richard Schwarz in Wien*) (Schluß.)

Das Zementkorkmehl wurden im Mischtrommeln (s. Abb. 4 und 5) mit bestimmten Teilen feinstem Korkmehl, das je nach der gewünschten Färbung des Linoleums mit verschiedenen Erdfarben, wie Ocker u. dgl. gefärbt wurde — nicht künstlich gefärbte Linoleummasse hat eine unansehnliche, braune Farbe — wiederholt und aufs innigste in einem ganzen System von Mischmaschinen vermischt.

Diese erhaltene teigartige Linoleummasse wird auf das Jutegewebe aufgetragen und sofort durch Kalander

geschickt (s. Abb. 6), die aus zwei Paar mit starkem Druck laufenden und durch Dampf erhitzten Hartgußwalzen bestehen. Das erste Walzenpaar, mit großem Durchmesser, bildet die Arbeitswalzen, das zweite, mit kleinerem Durchmesser, die Polierwalzen. Durch Engerund Weiterstellen der Walzen vermag man beliebig starke Linoleum (die Grenzen liegen zumeist zwischen 1,8 mm und 7 mm Stärke) zu erzeugen. Die Arbeitswalzen ergreifen das Jutegewebe, das vielfach in Längen von über 1000 m von den Webereien, ohne Stückelungen, für die Linoleumfabriken auf besonderen Stühlen erzeugt wird, und pressen die erwärmte, bildsame Linoleummasse fest darauf, während die Polierwalzen das Glätten der Masse bewirken. Letzteres wird durch Behandlung (der Walzen) mit Paraffin und Zeresin nachgeholfen.

Die Jute hat die unangenehme Eigenschaft, im nassen Zustande leicht zu faulen und mürbe zu werden, wodurch naturgemäß auch die Haltbarkeit des Linoleums verringert würde. Um jede Feuchtigkeit abzuhalten, wird das Gewebe, nach erfolgter Masseauftragung, durch be-



Abb. 5. Mischhaus.



Abb. 4. Mischhaus.

sondere Streichmaschinen mit dem schon früher erwähnten meist roten Firnisanstrich auf der Rückseite versehen.

Nachdem das Linoleum, welches jetzt in Form von etwa 2 bis 3 m breiten und beiläufig 150 m langen Stücken erhalten wurde, noch über die mit ständigem Wasserdurchfluß versehene Kühltrommel des Kalanders geleitet wird, gelangt es auf die Dauer einiger Wochen zur Trocknung. Das Trocknen erfolgt in eigenen, dampfgeheizten Trockenhäusern (s. Abb. 7) unter fortwährendem Luftwechsel, durch Aufhängen des Linoleums in langen, eisernen Trockengestellen.

Um das Trocknen des Linoleums zu beschleunigen, wird vielfach Mangan vorsichtig dosiert, der Linoleummasse zugesetzt, man erhält dadurch eine härtere und griffigere Ware.

Durch diese während der wochenlangen Trocknung hervorgerufene „Nachoxydation" wird die Qualität des Linoleums günstig beeinflußt, indem die Linoleummasse eine größere Festigkeit und höhere Elastizität bekommt, während der noch vorhanden gewesene stechende und säuerliche Geruch des Oeles langsam verschwindet.

Nach Beendigung des Trocknens werden die Linoleumbahnen mittels Transportrollen von den Trockengestellen herausgezogen und gelangen sodann nach dem Schneidesaal (s. Abb. 8), welchen es, in jenen Breiten adjustiert, für die die betreffende Ware bestimmt war (in Form von Läufern oder sogenannter Stückware bis ca. 2 m Breite, als Teppich usw.), verläßt.

Schließlich erfolgt, wenn die Ware nicht noch den geräumigen, trockenen und im Winter auch heizbaren Magazinen gebracht wird, in besonderen Räumen die Verpackung in Holzwolle und Juteeinhüllage zu Rollen von 190 bis 250 kg. Bei sogenanntem „Panzer Linoleum" erreicht das Gewicht der Rollen die doppelte Höhe.

Vor dem Versande ist es angezeigt, das Linoleum, insbesondere aber die Uniqualitäten (einfarbige Walzenware) noch einige Monate bis zum vollständigen Reifen lagern zu lassen.

Abb. 6. Kalander.



Abb 7 Trockenhaus

Die Fabrikation des Linoleums dauert ungefähr ungefähr 6 Monate und ist an große, geräumige Lokalitäten gebunden.

Das so gewonnene, einfarbige oder Uni linoleum enthält den Farbstoff gleichmäßig in der Masse verteilt, so daß die ganze Fläche gleichmäßig getönt erscheint und die Färbung auch dann erhalten bleibt, wenn durch andauernde Benützung die Oberfläche des Fußbodenbelages abgenützt wird.

Für viele Zwecke genügt das einfarbige Linoleum den Ansprüchen des Publikums, insbesondere wird dieser Ware bei größeren Amts-, Spiel-, Schulhäusern u. dgl. gerne der Vorzug gegeben. In jenen Fällen jedoch, bei welchen auf eine weniger ernste Ausstattung der Räume, wie z. B. bei Villeneinrichtungen, Hotels, Kaffeehäusern usw. Wert



Abb 8 Schneidesaal

gelegt wird, kommt zumeist verschiedenfarbiges, gemustertes Linoleum in Anwendung.

Diese Dessinierung kann im einfachsten Fall durch Bedrucken der einfarbigen Linoleumplatten mit speziellen Farben, die mit Öl angerieben werden, erfolgen. Der manuelle Druck (Plattendruck) geschieht mit Druckformen (Models) nach dem auch in der Wachstuchfabrikation üblichen Verfahren. Die Druckplatten, welche die in Messing gearbeitete Dessinierung, jede Farbe für sich auf einem Block, zeigen, werden durch Aufdrücken auf ein mit Farbe überzogenes Lederkissen angefärbt, dann auf das zu bedruckende Flächenstück des Linoleums, unter Zuhilfenahme von Marken genau aufgesetzt und mittels einer Presse gegen das Linoleum gedrückt (s. Abb. 9). Vor dem Bedrucken wird das Linoleumstück an einer Längsseite beschnitten und dadurch eine genau führende Kante für die Druckarbeit gebildet, welche das richtige Aufsetzen der Druckmodel erleichtert.

Der Druck kann nicht nur mit Handpressen in geschilderter Weise, sondern auch mit Maschinen (s. Abb. 10; sie zeigt eine fahrbare Rotations-Druckmaschine für achtfärbige Muster, vor der zur Aufnahme der frisch bedruckten Ware bestimmten Trockengestellen aufgestellt) erfolgen. Im letzteren Falle werden mehrere Farben

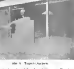
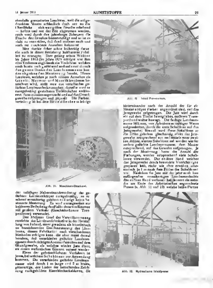


Abb. 9 Teppich-Druckerei

durch eine einmalige Anwendung von Druckformen an der Maschine gleichzeitig aufgedruckt. Die Leistungsfähigkeit ist natürlich eine größere als bei dem Handdruckverfahren. Nach dem Bedrucken gelangt das Linoleum für einige Zeit wieder nach einem speziellen Trockenhaus; dann folgt das Beschneiden der Kanten, das Reinigen der Oberfläche und das Aufrollen auf Holzstäben unter gleichzeitigem Einlage von dünnem Seidenpapier, um Beschädigungen der Farbe zu verhindern, welche Arbeiten im vorerwähnten Schneidesaal vor sich gehen.

Diese Art gemustertes Linoleums erlaubt eine große Mannigfaltigkeit in Form und Farbe und erleichtert sehr die Anpassung an die nächste Umgebung des zu bedeckenden Fußbodens. Es wird vielfach als Läufer für Treppen und Korridore eingepaßte Teppiche, Waschtischvorlagen usw. verwendet. Wenn diese Linoleumsorte auch verhältnismäßig recht haltbar ist, so unterliegt sie immerhin rascher der Abnützung als ein auf andere Weise hergestelltes,



ebenfalls gemusterten Linoleum, weil die aufgedruckten Muster schließlich doch nur an der Oberfläche — sich wenn auch kaum über dieselbe erhebend — haften und mit der Zeit abgetreten wurden, auch wird durch das jahrelange Scheuern die Frische der Drucke beeinträchtigt und so ist es nicht zu vermeiden, daß das Linoleum nach und nach ein unschönes Aussehen bekommt.

Man dachte daher schon frühzeitig daran, ein auch in dieser Beziehung haltbareres Fabrikat zu erzeugen. Dies gelang schon Walton im Jahre 1863 (im Jahre 1879 erfolgte von ihm eine Verbesserung) durch ein Verfahren, welches auch heute noch geübt wird und mit einer durch die ganze Dicke der Linoleummasse hindurchgehenden Musterung bezweckt. Dieses Linoleum, welches je nach seinem Aussehen als Granit-, Marmor- und Mosaiklinoleum bezeichnet wird, stellt man aus verschieden gefärbter Linoleumdeckmasse her, dieselbe wird zu unregelmäßig gestalteten Teilstückchen zerkleinert, dann zusammengemischt und auf das Grundgewebe aufgetragen und gepreßt. Die Farbenverteilung ist bei dem Granitlinoleum infolge

Abb. 10. Maschinen-Druckerei.

der zufälligen Nebeneinanderordnung der gefärbten Linoleumkörper unregelmäßig, es erscheint mosaikartig gekörnt und zeigt keine bestimmte Musterung. Es wird vorzugsweise zur haltbaren Bedeckung des Fußbodens von Räumen mit großem Verkehr (Geschäftsräume, Treppenhäuser) verwendet.

Den höchsten Grad der Vervollkommnung erreichte die Linoleumfabrikation in der Herstellung von Inlaid, einer geradezu als künstlerisch zu bezeichnenden Durchmusterung des Linoleums, dessen Fabrikation nach verschiedenen Methoden erfolgen kann, die aber meist darauf beruhen, daß verschieden gefärbte Linoleummassen durch richtiges Aneinanderreihen auf dem Grundgewebe, als welches wieder Jute dient, zu einem einheitlichen Ganzen vereint werden.

Eines der gebräuchlichsten Verfahren ist jenes, bei welchem Schablonen zur Anwendung kommen. Die verschieden gefärbte Linoleummasse wird durch 1 m lange und 2 m breite, gitterartige, den Linien der betreffenden Zeichnung nachgebildete Eisenblechschablonen, die

Abb. 11. Inlaid Pressenraum.

hintereinander nach der Anzahl der für ein Muster nötigen Farben angeordnet sind, auf das Jutegewebe aufgetragen. Die Jute wird durch ein auf dem Tische bewegliches, endloses Transportband weiter bewegt. Die farbige Linoleummasse füllt man, von Arbeitern in mäßiger Wärme aufgeschüttet, durch die erste Schablone auf das Jutegewebe. Sodann wird diese Schablone in die Höhe gehoben, gleichzeitig rückt das Jutegewebe entsprechend vor und mittels einer zweiten, dritten, vierten Schablone usf. werden wieder anders gefärbte Linoleummassen, dem Muster entsprechend, auf das Gewebe aufgetragen. Je nach der Musterung bezw. der Anzahl der Färbungen, werden entsprechend viele Schablonen verwendet. Das endlose Band, welches das Jutegewebe durch besondere Vorrichtungen gespannt hält, rückt wie oben erwähnt, automatisch je 1 m nach dem Füllen der Schablonen vor. Nachdem die Jute mit der jetzt noch lose aufliegenden mosaikartigen Linoleumschicht das endlose Band verlassen hat, kommt sie unter die am Ende des Arbeitstisches angeordnete Presse (s. Abb. 11 und 12), welche heißen Platten

Abb. 12. Hydraulische Inlaidpresse.

hat und dort wird unter Anwendung eines starken, mehrere Minuten anhaltenden Druckes die Masse auf die Jutеunterlage gepreßt. Der Druck ist so bedeutend, daß sich Masse und Jute ohne jegliche weitere Beihilfe fest verbinden.

Auf einer zweiten gleichartigen Presse erfolgt das Nacharbeiten der Oberfläche, in erster Linie das Biegen. Glätten. Dazu kommt das Auftragen des Rückseitenanstriches durch die Grundiermaschine. Das Trocknen und Beschneiden beschließen die Herstellung. Im allgemeinen sind diese Manipulationen ziemlich ähnlich mit jenen der Uniware.

Den ausgezeichneten Eigenschaften des Linoleums haben den stets zunehmenden Gebrauch dieses fugenlosen Fußbodenbelages zur Folge. In erster Linie fällt bei der Benützung die große Haltbarkeit selbst bei starker Inanspruchnahme auf. Die Möglichkeit, das Linoleum durch einfaches Waschen stets leicht rein halten zu können, die starke Schalldämpfung, die ein geräuschloses Gehen bewirkt wie bei Stoffteppichen, ermäßigt die schlechte Wärmeleitung, die namentlich bei Verwendung auf Steinfußböden (Beton) sich angenehm fühlbar macht und schließlich die Unempfindlichkeit gegen Temperaturveränderungen, welche die Benützung des Linoleums sowohl in geheizten als auch in gekühlten Räumen gestattet, sind weitere Vorzüge dieses überaus hygienischen als praktischen Korkteppichs. Seine Verwendung erstreckt sich dementsprechend nicht nur auf einzelne Wohnräume, sondern auch auf Spitäler, Laboratorien, Hotels, Kirchen, Schulen, Museen, Theater, Kanzleien usw.

Jeder trockene, ebene und unveränderliche Fußboden eignet sich für den Linoleumbelag. Vollkommen ebenen und geglätteten, harten Beton (Zementstrich) aus reinem Portlandzement und „rauhem" Fluß-sand im Mischungsverhältnis 1 : 3 oder aber ein rasch trocknender Estrich, wie Xylolith oder sonstige unter verschiedenen Bezeichnungen bekannte Magnesit-Estriche, welche alle sorgfältig geebnet auf einen ebenen, jedoch rauhen Beton aufgetragen, haben sich nach mehrjähriger Erfahrung als Unterböden bezw. als Unterlage für Linoleum gut bewährt. Unterböden, die diesen Bedingungen nicht entsprechen, müssen vor dem Belegen mit Linoleum entsprechend nachgemacht werden.

Bei Verwendung von Holzböden als Unterboden für Linoleum muß besonders darauf geachtet werden, daß dieselben dicht schließen (Ausspänen größerer Fugen) und und etwaige Unebenheiten durch Abhobeln, Wegstemmen der Aeste, Eintreiben von Nagelköpfen usw. zu beseitigen. Diese Arbeiten verursachen in den meisten Fällen nur geringfügige Kosten.



Abb. 12. Erste Oesterr. Linoleumfabrik in Triest.

Die Befestigung des Linoleums auf dem Fußboden erfolgt mittels Linoleumkitten. Sogenannter Dextrin und Roggenkleister sind, speziell wenn Steinböden in Betracht kommen, als Befestigungsmittel absolut verwerflich. Nur für Holzböden kann ein solcher Klebestoff und auch da nur bedingungsweise Verwendung finden.

Sind nicht entsprechend kellerfeste Räume mit Linoleum zu belegen, so ist es unbedingt eine entsprechende Isolation gegen selbstentstandene Grundfeuchtigkeit anzubringen. Hiefür können Asphaltpappe, Teerpappe oder andere ähnliche und entsprechende Isolationsmittel empfohlen werden, wobei die Wahl derselben nach den örtlichen Verhältnissen am besten zu treffen wäre.

Das Verlegen soll von kundiger Hand durchgeführt werden, denn es kommt bei einem Linoleumbelag nicht bloß auf die Qualität der Ware, sondern auch auf das fachgemäße Verlegen derselben an. Nur beim Zusammentreffen beider Faktoren ist die Gewähr für einen vollkommenen und tadellosen Linoleumboden vorhanden.

Die Reinigung des Linoleums erfolgt am besten täglich in der Weise, daß es zunächst mit einem gewöhnlichen Zimmerbesen abgekehrt und einem feuchten Tuch abgewischt wird. Ordinären gründlichen Reinigung durch Abwaschen mit lauwarmem (nicht heißem) Wasser und einer neutralen Seife unter Zuhilfenahme einer Ausreibbürste ganz so wie bei gewöhnlichen Holzböden, ist durchaus notwendig. Zur Entfernung der Seife wird das Linoleum schließlich mit klarem, kaltem Wasser nachgewaschen (wobei jedoch ein „Ueberschwemmen" zu vermeiden ist) und hierauf mit einem Putzlumpen zur rascheren Trocknung abgerieben. Ein- bis zweimal im Monat soll das trockene Linoleum nach dieser Reinigung mit wenig Linoleumglanzmasse (Bohnermasse), die im wesentlichen aus Wachs und Terpentinöl besteht und um wenig Geld in allen Drogerien und Linoleumgeschäften erhältlich ist, mittels eines Wollappens oder einer Bürste eingerieben werden, wodurch es stets das hübsche Aussehen behält, geschmeidig bleibt und eine ausgezeichnet konserviert.

Die Linoleumtechnik und die Produktionsverhältnisse haben in den letzten Jahrzehnten einen großen Aufschwung zu verzeichnen. Die erste Linoleumfabrik der Welt, „Walton, Taylor and Co." wurde im Jahre 1864 in Staines bei London gegründet; einige Jahre später wurde diese Firma in „Linoleum Manufacturing Company Limited" umgeändert. Der Erfinder des Linoleums, Fred Walton, trat selbst als technischer Leiter an die Spitze dieses Unternehmens, dessen Fabrikate in England eine willkommene Aufnahme fanden. Im Jahre 1875 wurde von Walton die erste Fabrik in Amerika, „The American Linoleum Manufacturing Company" bei New-York gegründet. Bald darauf wurde das Verfahren auch den verschiedensten Ländern verpflanzt. So entstand in Paris und 1883 in Delmenhorst bei Bremen eine Linoleumfabrik, der rasch andere gleichartige Unternehmen nachfolgten. Daß auch eine große Anzahl von Wachstuchfabriken des Auslandes nach Ablauf des Walton'schen Patente die Erzeugung des Linoleums sofort aufgenommen haben, ist ein weiterer Beweis für die Vollwertigkeit dieses Fußbodenbelages.

In Oesterreich-Ungarn entstand erst im Jahre 1895 durch Initiative der k. k. priv. österreichischen Kredit-Anstalt I. H. e. G. eine sich mit der Erzeugung von allen Sorten Linoleum, insbesondere mit der Fabrikation echter Walton-Ware und Inlaids befassende Fabrik und wurde diese umfangreiche Anlagen in unserem größten Handels- und See-Emporium, in Triest, errichtet worden (s. Ab-



bild 13). Bei meinem zu Studienzwecken erfolgten letzten Besuche dieser Werken waren weit über 400 Arbeiter beschäftigt und wenn man bedenkt, daß die Fabrikation des Linoleums fast ausschließlich durch Maschinen bewirkt wird, kann diese Arbeiterzahl immerhin als ein Maßstab für den Umfang des dort geschaffenen wirklichen Großbetriebes gelten. Millionen Quadratmeter fertigen Linoleums schaffen dort Menschen und Maschinen während eines Jahres und es ist ein erfreuliches Zeichen für den Aufschwung unserer heimischen Industrie, daß sich der Inlandsmarkt immer mehr und mehr auch heimischen dieser Artikeln vom Auslande emanzipiert und daß die österreichischen Erzeugnisse seit einigen Jahren auch den Weg nach den fremden Ländern dank ihrer anerkannten Vorzüglichkeit und Ebenbürtigkeit mit den besten Auslandsmarken, endlich gefunden haben.

Wachs-Ersatzstoffe.

Von R. J. Flemen (Schluß.)

Ein weniger technisch als medizinisch wichtiges Erzeugnis aus dem gereinigten Wollfett ist das Lanolin, ein schwach gelbliches, salbenartiges, geruchloses Wollfett, welches durch einen Wassergehalt von 20—25% ausgezeichnet ist. Dieses Produkt wurde zuerst von O. Braun nach dem D. R. P. 22516 hergestellt, weitere Patente betreffend Lanolinherstellung sind z. B. die D. R. P. 38444, 43015, 43616, 43617 der Fabrik Chem. Produkte A.-G., Berlin. Das Lanolin ist wegen seiner hohen Aufnahmefähigkeit für Wasser (weit über 100%) und Medikamente, ohne dadurch seinen Salbencharakter einzubüßen, von Bedeutung für die Heilkunde geworden. Seine Wasseraufnahmefähigkeit verdankt das Lanolin nach den Untersuchungen von P. G. Unna (Chem. Ztg. Repert. 1908, 48) dem freien Cholesterin, namentlich zeigt das Oxycholesterin ein außerordentlich hohes Bindungsvermögen für Wasser.

Ersatzmittel des Lanolins sind in geringer Zahl bekannt geworden, aus der Patentliteratur zwei Verfahren. Im D. R. Patent Nr. 124874 von Zühl & Eisemann wird folgendes Verfahren beschrieben: Dickflüssig gemachtes chinesisches Holzöl wird mit gewöhnlichem chines. Holzöl gemischt, darauf eine größere Menge einer die Konsistenz bedingenden Substanz, z. B. Wachs, hinzugesetzt. Eine aus 300 g eingedickten Holzöl durch Auflösen in 700 g flüssigem chinesischem Holzöl und Zusatz von 30 g Bienenwachs erzeugte Mischung soll alle Eigenschaften des Lanolins zeigen. Ein anderes Verfahren wird von O. Liebreich im D. R. P. 136917 angegeben, um Massen für Kerzen, Salben, Schmiermaterialien usw. zu gewinnen. Es besteht im wesentlichen darin, daß Amidylderivate aromatischer Basen, z. B. von Anilin, Reihe der Naphtalinreihe von aromatischen Diaminen, von Monoalkylderivaten der drei zuerst genannten Basen, Homologe dieser oder deren Monoalkylderivate für sich allein oder in Mischung mit höheren Fettsäuren, Fetten und fettartigen Körpern durch Anwendung von Wärme innig vermischt werden. Durch jene Zusätze werden die Schmelzpunkte der Fette oder fettartigen Kohlenwasserstoffe wesentlich erhöht. So liefert z. B. Vaselin mit vom Schmelzpunkt 29° C nach Zusatz von 10% Stearinsäureanilid eine Mischung vom Schmelzpunkt 70° C. Eine ähnliche Vaselinmischung wird als eine geschätzte Salbengrundlage unter dem Namen Fetron in den Handel gebracht.

Ein drittes tierisches Wachs, welches allerdings heute nur noch eine untergeordnete Rolle spielt, ist der Walrat (Spermaceti). Es kommt in den Kopfhöhlen des Pottwals und ähnlicher Wale vor, bildet eine glänzende, weiße, blättrig kristallinische leicht zerreibliche durchscheinende, etwa bei 44° C schmelzende Masse, die früher zur Herstellung von Walratkerzen diente. Jetzt wird es nur noch wenig zu industriellen Zwecken, z. B. bei der Herstellung von Seifen, Pomaden, Appreturmitteln und in geringer Menge zu pharmazeutischen Zwecken verwendet. In chemischer Hinsicht besteht es hauptsächlich aus Cetin (Cetylpalmitat).

Von den Wachsarten des Pflanzenreiches ist vor allem das Karnaubawachs von großer Wichtigkeit. Es wird auf der Oberfläche der Blätter von verschiedenen in Brasilien einheimischen Wachspalmen der Gattung Copernicia, z. B. C. cerifera Mart., in Form von kleinen Schuppen abgeschieden. Diese werden gesammelt und in Tongefäßen mit etwas Wasser geschmolzen, wonach die geschmolzene Flüssigkeit filtriert und vom Wasser getrennt wird. Das erstarrte Wachs gelangt in harten spröden Stücken von graugelber oder grünlichgelber Farbe zum Export. Die wichtigsten Handelsmarken sind Seedgrau, Fettgrau, Mittelgelb, Kerzengelb, Primagelb; letztere drei sind die besseren Qualitäten. Das Karnaubawachs dient hauptsächlich als Härtungsmittel bei verschiedenen Wachskompositionen, bei der Herstellung von Kabelisoliermassen, Bohnermassen, Unterlagen für Phonographenwalzen, hauptsächlich aber bei der Fabrikation von Schuhcrèmes. Für viele Anwendungsgebiete muß dieses Wachs von sehr heller Farbe sein. Es wird für diese Zwecke gebleicht, die sich nur unter Zusatz einer größeren Paraffinmenge erreichen läßt. Hierdurch wird der Schmelzpunkt des Wachses erniedrigt, so daß gebleichtes Karnaubawachs etwa bei 73° C (ungebleichtes bei 83—85° C) schmilzt. Die beim Raffinieren und Bleichen sich ergebenden Rückstände sind in gleicher Weise wie das Wachs für die Fabrikation von Schuhcrème und Bohnermasse verwendbar. Dem Bienenwachs gegenüber zeigt das Karnaubawachs ein völlig anderes Verhalten. Vor allem fehlt ihm die Plastizität und das Haftvermögen, außerdem besitzt es einen erheblich höheren Schmelzpunkt als das Bienenwachs. In chemischer Beziehung besteht es vornehmlich aus Cerotinsäuremyricylester, dem noch mehrere andere Verbindungen, wie Karnaubasäure, höhere Alkohole, Kohlenwasserstoffe usw. beigemischt sind. Dieses Wachs ist, wie alle Pflanzenwachse, im chemischen Sinne, mit alkoholischer Lauge schwer verseifbar.

Da der Preis des Karnaubawachses in den letzten Jahren andauernd gestiegen ist, so werden bald Ersatzmittel desselben vorgeschlagen. Zu diesen gehören hauptsächlich andere natürliche Wachse. Das Schellackwachs, das Candelillawachs und das Zuckerrohrwachs, ferner von künstlich hergestellten wachsartigen Stoffen insbesondere das Montanwachs.

Das Schellackwachs ist kein Pflanzenwachs, sondern ein bei der Raffination des Schellacks, einem von der Lackschildlaus erzeugten Harze, nebenbei gewonnenes wachsartiges Produkt. Es bleibt beim Filtrieren der kalt bereiteten alkoholischen Schellacklösung als braune schmierige Masse zurück, die früher meist als wertlos beseitigt wurde. Seine Gewinnung erfolgt jedoch, die wachsartigen Rückstände mit Spiritus gewaschen und alsdann mit Wasser ausgekocht werden, wobei das

	Name der Wachsart	Chemische Zusammensetzung	Einige Konstanten: Spez. Gew. 15° C.	Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Jodzahl	Aethylalkohol	Aether	Aceton	Petroleumäther	Benzol	Terpentinöl	Chloroform	Perchloräthylen	Dichlorhydrin	Benzylchlorid
Tierwachse	1 Bienenwachs	Myricin und Cerotinsäure neben etwas Melissinsäure, Cerylalkohol und höheren Kohlenwasserstoffen.	0,962—0,966 (Ibanez)	61,5—62° C (Fayet)	16,6—20,6 (Buchner)	87,5—96,2 (Buchner)	72,8—73,8 (Buchner)	8,7—10,7	k nl h l k	k tl h l a	k nl h l k	k tl h l a	k tl h l nl g.	k wl k l k	k tl h l bl. g	k tl h l bl. g.	k wl k l a	k wl k l a
	2. Chinesisches Insektenwachs	Cerotinsäurecerylester einschl. molekulare Säure und höhere Alkohole	0,970 (Ulz)	81—83° C (Allen)	0	80,5—93 (Benedikt)			k wl h wl	k wl k wl	k tl k l a	k tl h l a	k tl h l a	h wl h l k	k wl h l a	k nl h l k	k wl h l k	k tl k l a
	3 Schellackwachs	Cerylalkohol Myricylalkohol Fettsäuren (Palmitin-, Stearin und Ölsäure)		85—90° C	22,3—24,3 (Gegl)	74,2—86,6 (Gegl)	63,4—61,7 (Gegl)	9,8 (Gegl)	k nl h wl	k nl h wl	k nl k wl	k nl h wl	k nl k l a	k nl h l a	k tl k l bl. g.	k tl h l a	k nl k l a	k wl k l a
	4 Wollfett (roh)	Cholesterin Isocholesterin, Cerylalkohol Lanolinalkohol Carnaubylalkohol. Ester höherer Fettsäuren, Laktone	0,941—0,945	31—40° C	13,22—15,45	77,5—108,5		20,2—21,1	k wl k l k	k tl k l a	k wl h l k	k tl h l k	k l k l	k wl h l bl. g	k l h l	k l h l	k wl h l (grün)	k l h l
	5 Walrat	Cetin (Palmitinsäurecetylester) und geringe Mengen anderer fester Ester sowie von Glyceriden	0,960	43,5—44,5° C.	0—5,17	120,5—135,4			k nl h l k	k l k l	k wl k l a	k l h l	k l h l	h l k l	k l k l	k l h l	k tl h l a	k l k l
Pflanzenwachse	6. Karnaubawachs	Cerotinsäuremyricylester neben Carnaubasäure Myricylalkohol, Kohlenwasserstoffen, Oxysäure und einem Lacton.	0,990—0,999	83° C (Meyer)	8,5 (Ber)	80,5 (Ber)	80 (Ber)	20 (Ber)	k nl k l k	k nl k tl	k nl h wl	k nl h wl	k nl k l k	k tl k l k	k nl k l bl. g.	k wl h l a	k nl h l k	k wl h l a
	7 Candelillawachs	Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{31}H_{64}$ und Myricylalkohol.	0,9825	67—68° C.	12,4	64	51,5	36,8	k wl k l a	k wl k wl	k wl k l k	k nl h tl	k nl h l k	k wl k l a	k wl k l bl. g.	k tl k l bl. g.	k nl h l k	k wl k l bl. g
	8. Myricawachs	Palmitin mit etwas niedrigeren Glyceriden und einer geringen Menge freier Säure	0,981	49° C	20,7	217	196,3	3,9										
	9 Japanwachs	Gemischte Glyceride der Japansäure $C_{20}H_{38}(COOH)_2$	0,970—0,980	50—53° C.	7,83	219—222 (Ber)		9,1—10,3	k wl k l k	k tl h l bl. g	h wl k l k	k wl k tl	k l h l	k tl h l bl. g.	k l k l	k l k l	k tl h l k	k tl k l bl. g.
	10. Zuckerrohrwachs	50% Fette, Glyceride der Ölsäure, Stearinsäure Oxysäuren Harzsäuren und Lecithine, 36% höhere Alkohole (bes. Myricylalkohol)		60—91° C.	8—10	25—65		0—16										
Mineralwachse	11 Montanwachs	*2,66% freie Montansäure $C_{28}H_{57}COOH$ und 29,07% Unverseifbares (ca. Alkohol) nach Eisenstein.		80—90° C.	93,02 (Eisenstein)	94,56 (Eisenstein)	1,54 (Eisenstein)	12,99 (Eisenstein)	k nl h wl	k wl h wl	k nl h wl	k nl h wl	k nl h l k	k wl k l a	h wl k l	k tl k l a	h wl h l k	k wl k l k
	12 Ceresin	Höhere Paraffinkohlenwasserstoffe (Isoparaffine).	0,888—0,922	61—78° C.	0	0	0		k nl k wl	k wl h wl	k nl h wl	k wl k l k	k tl k l k	k wl h l a	k tl k l a	k l h l	k wl k l k	k wl h l a

Verhalten zu einigen Lösungsmitteln (bei Zimmertemperatur und beim Erhitzen). Abkürzungen: k = kalt, h = heiß, l = löslich, nl = nicht löslich, wl = wenig löslich, tl = zum Teil löslich, bl. g. = bleibt getrübt, k = ausgeschieden beim Erkalten.

Schellackwachs sich als fester Kuchen an der Oberfläche des Wassers abscheidet oder es werden die wachsartigen Raffinationsrückstände mit Sodalösung von 5—10% ausgekocht. Hierbei löst sich nur alles noch darin vorhandene Schellack auf, während das Wachs beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrt. Es erscheint als eine harte spröde Masse von schokoladenbrauner Farbe, mattem Bruch und schwach schellackartigem Geruch. Der Schmelzpunkt des Wachses liegt ungefähr bei 87° C. Es läßt sich mit Chlor beinahe weißgebleicht erhalten, mit anderen Wachsen, Harzen und Ölen leicht zusammenschmelzen. Das Verwendungsgebiet des Schellackwachses ist das gleiche wie das des Karnaubawachses.

Seit einigen Jahren kommt ein dem Karnaubawachs sehr ähnliches Pflanzenwachs, das Candelillawachs, in größeren Mengen und zu billigerem Preise (zur Zeit etwa 200 Mk. pro 100 kg) als jenes auf den Markt. Es stammt von einer in Mexiko wachsenden Euphorbiacee Pedilanthus pavonis. Das durch Ausziehen der Pflanzenteile mit heißem Wasser oder nach anderen Verfahren, z. B. dem von B. Y. Sharp (Amer. Pat. 1018589), gewonnene und weiter gereinigte Wachs kommt in 2 Sorten von hellbrauner und dunkelbrauner Farbe in den Handel. Beide Sorten schmelzen etwa bei 68° C und enthalten nach J. Mc Connell Sanders Myricylalkohol und den Kohlenwasserstoff Hentriacontan. Das Wachs wird bereits vielfach als Ersatz für Karnaubawachs, auch zur Herstellung von Isoliermassen und Lacken benutzt.

Das von A. Wynberg (Chem. Ztg. 1909, Rep., 423) im getrockneten Preßschlamm des Zuckerrohres zu 12—20% enthaltene Wachs kann durch Extraktionsmittel nach dem Amer. P. 941401 des genannten Autors gewonnen werden und durch fraktionierte Kristallisation aus Benzin in 2 Anteile zerlegt werden. Die Bestandteile des Wachses sind nach Wynberg etwa 70% Fett (Glyceride der Stearin-, Ölsäure usw.) und 30% höhere Alkohole, insbesondere Myricylalkohol. Der Preis des bei 82—83° C schmelzenden, dem Karnaubawachs an Härte und Glanz gleichkommenden raffinierten Wachses beträgt etwa 180—200 Mk. pro 100 kg.

Ein weiteres Ersatzmittel des Karnaubawachses ist das Montanwachs. Dieses Produkt der sächsisch-thüringischen Schwelkohle wird in erster Linie nach dem D. R. P. 101373 von E. von Boyen aus dem durch Braunkohlenteerbenzin aus der Schwelkohle extrahierten Bitumen durch Einwirkung von stark (auf ca. 250° C) überhitztem Wasserdampf mit nachfolgender oder wiederholter Wasserdampfdestillation gewonnen, oder es wird nach dem D. R. P. 116453 der Montanwachsfabrik G. m. b. H., Hamburg, das aus der Braunkohle hergestellte Bitumen einer einmaligen Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder mit einem indifferenten Gase, z. B. Wasserstoff oder Kohlensäure, unter Zuhilfenahme des Vakuums unterworfen. Das rohe Montanwachs wird nach mehreren patentierten Verfahren gereinigt. Von denen seien nur die Th. Asbet durch D. R. P. 207488, E. Nathanson durch D. R. P. 220050 und den Wachs- und Zeresinwerken, J. Schlickum & Co., Hamburg, durch D. R. P. 237012 und 247357 geschützten genannt. Die bei der Raffination sich ergebenden schwarzen pechartigen Rückstände (Montanpech) von erdwachsartiger Beschaffenheit, sind ein geschätztes Isoliermaterial der Elektrotechnik, aber auch ein in der Schuhcremefabrikation viel gebrauchtes Rohmaterial. Das gereinigte Montanwachs bildet ein weißes oder gelblichweißes, bei 82—83° C schmelzendes Material von mäßiger Härte, welches nach neueren Untersuchungen von K. Ennenkel (Chem. Rev. d. Fett- und Harzind. 16 (1909), 211) zu 72,66% aus freier Montansäure $C_{28}H_{57}COOH$ und 29,07% unverseifbaren Stoffen besteht. Das rohe Wachs wird zu Isolierzwecken in der Elektrotechnik, zur Schuhcremeherstellung und Bereitung von verschiedenen Wachskompositionen, das reine hingegen hauptsächlich in der Kerzenfabrikation angewendet.

Außer den genannten Ersatzstoffen für Karnaubawachs kommen noch verschiedene künstliche Mischungen aus verschiedenen Stoffen unter der Bezeichnung Karnaubawachsersatz in den Handel. Ein derartiges, Cerammontin genanntes Produkt wird von der Chemischen Fabrik E. Wagner, Bramberg, empfohlen.

Nach der folgenden Vorschrift läßt sich eine dem Karnaubawachs ähnliche Masse erhalten: 30 Teile Montanwachs, 15 Teile Bienenwachs, 9 Teile Karnaubawachs und 6 Teile Kolophonium werden zusammengeschmolzen. In anderen Mischungen ist noch Paraffin, Zeresin oder Schellackwachs enthalten.

Von den Ersatzmassen der natürlichen Wachse für spezielle Zwecke, z. B. für Bohnermassen, sei das O. Oehler durch das D. R. P. 14585 geschützte Verfahren angegeben. Es besteht darin, daß das durch Zusammenschmelzen von Paraffin (z. B. 1 kg) mit Palmöl (z. B. 25 g) und Nitrobenzol (z. B. 5 g) erhaltene wachsartige Produkt für den obigen Zweck zur Verwendung gelangt. Zwei weitere Patente auf die Gewinnung von Spezialwachsen zu Wachskerzen, Wachsblumen u. s. w. wurden J. Lewy erteilt. Nach dem Amer. Pat. 735538 wird durch kleine Zusätze von Azeton oder seinen Homologen zu geschmolzenen Mischungen von Stearinsäure oder Zeresin mit Paraffin u. s. w. eine nicht durchscheinende, weiße Masse erhalten. Den gleichen Zweck, die Aufhebung der Transparenz von Paraffin und seinen Mischungen mit Stearinsäure, Zeresin u. s. w. erreicht derselbe Erfinder im D. R. P. 165503 durch Zusätze von Naphthol, insbesondere β-Naphtol, z. B. 2 Gewichtsteilen zu 100 Gew. Paraffin, und Erhitzen auf 80—90° C.

Nach dem D. R. P. 234502 von J. Lifschütz soll ein Ersatzmittel für Wachs zur Schuhcremefabrikation, für Appreturzwecke, zur Herstellung wasserdichter Stoffe, von Anstrichmassen u. s. w. in folgender Weise hergestellt werden: Rohes oder neutrales Wollfett oder die sogenannte Wollfettsäure wird unter Einwirkung der Luft mit basischen Mitteln, z. B. Metalloxyden, ohne Anwendung höheren Druckes längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt, oder es wird Wollfett mit basischen Substanzen in Gegenwart von oxydierend wirkenden Stoffen bei Temperaturen über 120° C behandelt. Die Oxydation kann auch bei gewöhnlicher Temperatur, zweckmäßig unter Zusatz von oxydierend wirkenden oder die Oxydation befördernden Substanzen, beispielsweise durch Ausbreiten der Produkte in Schichten an der Luft, beendigt werden.

Zum Schluß möge noch die nebenstehende tabellarische Übersicht einige physikalische und chemische Angaben über die wichtigsten natürlichen und künstlich hergestellten Wachsarten mitteilen.

Referate

Absatzgebiete für Farben und Lacke in Oesterreich 1911 (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2744.) F. Z.

Ueber die Färbekraft von Farblacken. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2745.) F. Z.

Rodde: Ueber Modellieren und die hierbei verwendeten Materialien Modellierton, Modellierwachs und Plastilina. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2795.)

Verfasser beschreibt die Technik des Modellierens in den einzelnen Phasen und gibt folgende Rezepte zwecks Herstellung von Modellierwachs an, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften nach der Jahreszeit wechselt:

I.

20	Gewichtsteile	Bienenwachs,
1½	"	Kammfett,
1½	"	Kolophon,
1	"	Zinnober.

II. Für feinere Arbeiten.

10	Gewichtsteile	weißes Bienenwachs,
1,3	"	reines Schweineschmalz,
1,5	"	schwarzes Pech,
0,6	"	Zinnober.

III. Für gröbere Arbeiten.

10	Gewichtsteile	Bienenwachs,
4	"	dicker Terpentin, geringe Mengen Olivenöl und etwas Zinnober.

IV. Für den Sommer.

10	Gewichtsteile	weißes Bienenwachs,
2	"	dicker Terpentin,
0,8	"	Sesamöl nebst geringen Mengen Körperfarbe.

V. Für den Winter.

10	Gewichtsteile	weißes Bienenwachs,
2	"	dicker Terpentin,
1	"	Sesamöl und die entsprechende Menge Körperfarbe.

Als Zusammensetzung von sog. „Plastilina" gibt Verfasser folgende Mengenverhältnisse an:

1.

45	Proc.	Paraffin,
4	"	Harz,
30	"	Wachs,
10	"	Talg,
3	"	Vaseline und
3–4	"	fettlöslicher Teerfarbstoff.

2. Es wird zunächst eine Schmelze dargestellt aus

10	Gewichtsteilen	Paraffin von 48–50° Schmelzpunkt,
2	"	hellem Kolophonium,
2	"	weißem Talg und
3	"	weißem Bienenwachs zusammen über

schwachem Feuer erhitzt und dann noch hinzugesetzt

4	Gewichtsteile	weißes Vaselinöl und
1	"	Erdöl und durch Rühren gut vermengt,

andererseits stellt man eine wässrige Auflösung her von

½₀	Gewichtsteil	Auramin Teerfarbstoff in
2	"	Wasser, übergießt damit
10	"	Kartoffelstärke, arbeitet tüchtig durch, damit

die Stärke von der Farbstofflösung gut durchdrungen ist, und trocknet schließlich diese wieder vollständig, um sie mit

10	Gewichtsteilen	grauem Federweiß und
10	"	getrocknetem und fein(st) gemahlenem Modellierton

durch wiederholtes Sieben oder mittels einer Kugelmühle auf das innigste zu vermischen. Dann werden

ca. 10	Gewichtsteile	der vorgenannten Wachskomposition
mit ca. 6–8	"	der Pulvermischung

unter Erwärmen der ersteren vermengt und tüchtig durchgeknetet oder in einer Knetmaschine verarbeitet, bis eine vollständig gleichmäßig teigige Masse von der entsprechenden Plastizität erhalten ist. Änderungen in der Beschaffenheit der Plastilina lassen sich in der Weise durchführen, daß man entweder die Wachsmasse durch Vermehren der festen Bestandteile kompakter macht, oder aber von der Pulvermischung eine größere Menge als angegeben, hinzumischt. F. Z.

Irisierende Farben und Anstriche. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2865.)

Lüster- oder Irisfarben werden nicht nur für Metalle verwendet, sondern auch zum Dekorieren von Tonwaren, Porzellan, Majolika, Fayence u. s. m. Man unterscheidet hierbei Gold-, Silber-, Kantharidin-, Kupfer- und Stahlfarben. Die Metalllüsterfarben werden in bedeutenden Mengen in der Spielwaren- und Blechwarenbranche konsumiert. Es werden eine ganze Reihe solcher Mischungen von Anilinfarben, die sich für die Zwecke besonders eignen, angeführt. Patentbronzen sind die bekannten Kupferzink-Legierungen, die durch Teerfarbenzusätze den gewünschten, farbigen Schiller erhalten; sie werden in der Tapeten- und Luxuspapier-Industrie in großen Mengen verwendet. F. Z.

Rodde: Ueber das Spachteln und die dazu verwendeten Farben und Kitte. (Farben-Ztg. 1912, XVIII, S. 21.)

Beschreibung der Spachtel-Technik und Aufführung von Rezepten zur Herstellung von Spachtel-Kitten und -Massen. F. Z.

Der Außenhandel der deutschen Lack- und Farben-Industrie im Jahre 1911. (Farben-Ztg. 1912, XVIII, S. 136.) F. Z.

Alte und neue Farben aus dem Kobaltkreis. (Farben-Ztg. 1912, XVIII, S. 142.)

Geschichtliche Daten über die Herstellung und Verwendungsweise von Kobaltfarben, die auch in neuer Zeit in der Keramik und Glasmalerei eine ausgedehnte Verwendung finden. F. Z.

Ludwig W. Schmidt: Die Entwicklung der japanischen Farbenindustrie und der deutsche Farbenexport nach den ostasiatischen Märkten. (Farben-Ztg. 1912, XVIII, S. 206.) F. Z.

Macleod Hogg: Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farben-Industrie im I. Halbjahr 1912. (Farben-Ztg. 1912, XVIII, S. 233.) F. Z.

Vom Geheimnis des gelben Grundes bei Geigenbau. (Farbe und Lack 1912, S. 308.)

Bekanntlich ist es immer das größte Streben des Geigenbauers gewesen, Instrumente zu schaffen, die denen eines Amati, Stradivari u. a. m. an Tonfülle und Klangschönheit möglichst gleichkommen. Man hat sich dabei im Uebereifer in nichtigen Kleinigkeiten verloren, die nicht selten zu weit gingen. Jedenfalls aber haben verständige praktische Versuche gezeigt, daß der gelbe Grund, der gewissermaßen der späteren Lackierung als Unterlage dient, das eigentliche Schwingmittel der beiden Anstriche darstellt und von äußerst großer Wichtigkeit ist. Die Analyse konnte an alten Instrumenten nichts endgültig Aufklärendes zu Tage fördern. In den 2–3 letzten Jahrzehnten sind zu Versuchen Leimgrund, Hausenblaselösung in Wasser, Nußbeize und auch Kali verwendet worden. Im Verein mit diesem gelben Grund spielt der auf diesem später angebrachte spiegelnde Glanzlack naturgemäß eine Hauptrolle. Er soll, nach Ansicht der Geigenbauers, elastisch und haltbar sein, um alle Schwingungen des Instruments in allen Phasen mitmachen zu können. Berliner Geigenfabriken senden als Basis für diesen Lack folgende Mischungen verwenden:

Sandarak, ausgesuchte Ware	960	gr
Bester Schellack	480	"
Mastix	240	"
Wundgummi Elemi	240	"
Venezianischer Terpentin	480	"
Drachenblut	120	"
Feinster Orléans	30	"
Weingeist	7680	"

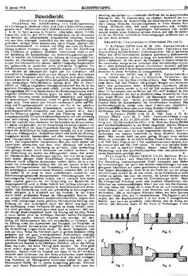
F. Z.

Bücher-Besprechungen

Kalender für die Gummi-Industrie und verwandte Betriebe 1913. Ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Zelluloidbranche. — Herausgegeben von Dr. Kurt Gottlob. Mit der Beilage: Jahrbuch der Kautschuk-Industrie. — Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Berlin S. 61. — Preis geb. Mk. 4,50.

Mit großer Pünktlichkeit erscheint wieder der neue Jahrgang des bekannten Gummikalenders mit seinem textlichen Jahrbuch. Der Hauptteil enthält (außer Schreibkalender und Vormerk-Tabellen) zunächst Mitteilungen über Organisation und Verbände in der Gummi-Industrie, dann folgt das wertvolle Kapitel über Rohkautschuk mit Tabellen zur Umrechnung der Gummipreise, sowie gleichzeitig zur Berechnung des technischen Wertes von Rohgummi; ferner mit Tabellen über die verschiedenen Rohkautschuk-Sorten (süd- und zentralamerikanische, afrikanische, asiatisch-ozeanische). Der nächste Abschnitt bringt Tabellen über die Füllmittel und die Faktisse, während das folgende Kapitel den Handels- und Zollverhältnissen gewidmet ist. Ueber die Gesundheitsverhältnisse in der Gummiwaren-Industrie berichtet ausführlich Dozent Dr. Kaufmann. — Besonders wertvoll ist das Jahrbuch der Kautschuk-Industrie, worin der Bericht von Dr. Kurt Gottlob über Chemie und Technologie des Kautschuks und seiner Hilfsstoffe, sowie der ausführliche Aufsatz von Dr. E. Seget über den synthetischen Kautschuk unsere Leser sehr interessieren dürfte. A. Gabnell referiert über die Lage der Gummi-Industrie, A. Damin bringt Statistiken von der Kautschukplantagenwirtschaft in Britisch-Malaya und Ceylon. — Den Gummi-Kalender 1912 sei bestens empfohlen! —k.

Das Zelluloid und seine Ersatzstoffe von Dr. G. Fallier, o. Professor an der Export-Akademie und Dozent an der K. u. K. Konsular-Akademie. Preis 60 Heller. Verlag der Export-Akademie des k. k. österr. Handelsministeriums. Wien 1912. — Diese Broschüre ist als Einzelschrift der „Publikationen der Export-Akademie" erschienen und enthält Mitteilungen über technisch wichtige Verwendungsgebiete der Zellulose (Zelluloid), Kunstseide, Kunstleder, Zaponlack, Cellon, Cellit, Sapolgarn). Die Disposition der Schrift ist etwas unübersichtlich, auch der Titel ist nicht gut gewählt. —k.



Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29 a und b).

auf geeigneten Haltern 4. Die Figuren 3 und 4 zeigen die eingegossenen Röhrchen. Die äußere Form der Röhrchen ist so gewählt, daß sie nach dem Eingießen gut festhalten, ihre innere Öffnung entspricht der Form des zu erzeugenden Fadens. Man erhält z. B. eine runde Spinndüse in der Mitte aus dreieckigen und am Rande aus trapezförmigen Röhrchen zusammen. S.

Französisches Patent 421331. Charles Bolland. Spinndüsen zur Herstellung künstlicher Seide. Die Erfindung bezieht sich auf eine Spinndüse mit mehreren Öffnungen, die dadurch hergestellt wird, daß in einem Glaskern Metalldrähte in der Achse der Löcher eingebettet werden, die man zu erhalten wünscht, und daß man danach die Drähte durch Säure herauslöst. Da die Drähte von vornherein kalibriert sind, so erhält man Stoffe und leicht Spinndüsen mit mehreren Löchern von gewünschtem Durchmesser. In Figur 1 bezeichnet 1 eine Form mit Löchern, in die man senkrecht

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

oder geneigt die Fäden 2 einspannt. Dann gießt man in die Höhlung 3 Glas, welches die Drähte umschließt. Nach dem Herausnehmen des Glaskernes aus der Form löst man die Drähte durch Säure heraus und hat dann an ihrer Stelle Kanäle von der gewünschten Dicke. Die Drähte können z. B. aus Kupfer sein, man kann sie elektrolytisch mit einem überzufasten Metall, z. B. Nickel oder Platin, überziehen, um sie widerstandsfähiger gegen Formveränderungen beim Einschmelzen zu machen. In diesem Falle bleibt nach dem Weglösen des Kupfers ein feines Röhrchen von Nickel oder Platin. In Figur 2 stellt 4 einen Ring aus Glas dar, der eine Öffnung 7 hat. Er ist an mehreren Stellen mit Drähten 6 umspannt, die sich im rechten Winkel daraufliegen (Fig. 3). Man füllt den Hohlraum 7 mit Glas, setzt dann das Ganze in eine Form und erhitzt in einem Ofen, bis die Glasteile 4 und 7 zusammenschmelzen sind. Die Drähte bilden einen zur Ebene des Körpers senkrechten Teil 8, der von oben nach unten durchgeht. Man schleift dann den Körper oben und unten ab, bis die Enden der Teile 8 freiliegen, dann bearbeitet man mit Säure. Statt des Glases könnte man auch einen glasierten Zement verwenden. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 247221 vom 11. IV. 1912. Vulcana S. A. in Genf (Schweiz). Verfahren zum Ausbessern von Luftreifen oder dergl. mit Hilfe einer aus Paragummi, Guttapercha, Antimonzinnober und Karmin bestehenden Klebemittels. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird keine eigentliche vulkanisierende Lösung verwendet, da die Anwendung derartiger Lösungen stets schwierig ist. Man benutzt vielmehr zum Aufkleben des Fleckens auf die verletzte Stelle eine Lösung, die aus Petroleumäther besteht, in das man eine Masse aufgelöst hat, die aus einer Mischung von Paragummi, Guttapercha, Antimonzinnober und Karmin besteht. Bis jetzt hat man diese Masse direkt zum Verschmelzen der Löcher in den auszubessernden Teilen verwendet. Gemäß der vorliegenden Erfindung benutzt man sie indessen nur als Klebemittel, und zwar, wie erwähnt, in Essenz aufgelöst. Nachdem der Flicken aufgeklebt ist, bringt man die ausgebesserte Stelle zwischen zwei Platten, die auf eine Temperatur von höchstens 75 bis 80° C. erhitzt sind, und setzt die Stelle zwischen diesen Platten einem genügend hohen Druck aus. Wenn das auszubessernde Material noch verhältnismäßig neu und infolgedessen schmiegsam ist, so ge-

nügen hierzu 20 Minuten, während bei älterem und infolge harten Material nur ungefähr 7 Minuten erforderlich sind. K.

D. R. Patent Nr. 246516 vom 17. XII. 1909. Firma R. Dieterle in Zürich-Wollishofen. Verfahren zur Herstellung von alkaliwiderständigen Schutzüberzügen, Imprägnierungen, Auskleidungen. Aus Arbeiten von Kekulé bekannt, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Schwefelsäureestern harzartige Produkte entstehen (Ann. de Chimie et de Physique, 7. Série 19, 3 [1899], S. 371/3). Beim Studium der sich hierbei abspielenden Vorgänge und entstehenden Reaktionsprodukte hat sich nun ergeben, daß letztere eine hochgradige Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Alkalien zeigen. So wirkt z. B. 25 % alkoholische Kalilauge kaum bemerkenswert selbst bei stundenlangem Kochen auf das Material ein. Diese Beobachtung war die Veranlassung, Versuche anzustellen, inwieweit sich die erwähnten Kondensationsprodukte praktisch verwerten lassen. Dabei wurde festgestellt, daß sie sich zur Herstellung von alkaliwiderständigen Überzügen elektrischer Leitungsdrähte, von Gefäßauskleidungen, zur Imprägnation von Holz, Faserstoffen und dergl. eignen. Hierbei kann das Kondensationsprodukt direkt als solches oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Tetrachloräthan, Pentachloräthan, oder mit zweckentsprechenden Zusätzen verwendet werden. Beispiel: Man erwärmt das Kondensationsprodukt im Vakuum, bringt den zu überziehenden Draht in die Masse und wickelt ihn nach einiger Zeit wieder aus der Imprägnierungsmasse heraus. Ebenso lassen sich z. B. Holzteile imprägnieren. K.

D. R. Patent Nr. 247373 vom 28. VIII. 1910. Kaspar Winkler in Zürich. Verfahren zur Erzeugung von sehr rasch trocknenden Massen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Überzüge und Imprägnierungen eignen. Das vorliegende Verfahren beruht auf einer durchgreifenden Einwirkung des Phenols auf die betreffenden Stoffe. Das Phenol verbindet trocknende und nicht trocknende Öle und Fette pflanzlichen und tierischen Ursprungs derart, daß sie ein hervorragendes Trockenvermögen erlangen bezw. daß ihr Trockenvermögen eine beträchtliche Steigerung erfährt, und daß sie nach dem Eintrocknen höchst elastische, glänzende, unschmelzbare zähe Massen bilden, die weder in der Kälte spröde noch in der Hitze klebrig werden, wasser- und gasdicht sind, gegen Säuren und Alkalien hohe Indifferenz aufweisen, allen organischen Lösungsmitteln, einschließlich Pyridin, widerstehen und eine sehr hohe Isolierfähigkeit gegenüber dem elektrischen Funken und Strom zeigen. Phenol liefert Produkte, die sich leicht handhaben und verarbeiten sowie dick auftragen lassen und getrocknet, namentlich als Metallüberzüge, sich durch besonders starken Glanz und hohe, politurartige Glätte auszeichnen, große Zähigkeit besitzen und, zum Imprägnieren verwendet, Geweben einen eigentümlich weichen, samtartigen Griff verleihen. Die Produkte sind je nach Umständen mehr oder weniger stark angefärbt. Die Massen eignen sich besonders zum Imprägnieren von Geweben, Papier, Pappe und dergl. Die Eigenschaft des Endproduktes hängt übrigens auch von der Art der verwendeten Ausgangsstoffe ab und wird außerdem erheblich durch die Arbeitsweise beeinflußt. Nach dem Zwecke, dem das Endprodukt dienen soll, und nach der Beschaffenheit der zu isolierenden, zu schützenden oder zu imprägnierenden Gegenstände richtet sich die Art des Erhitzens und die sonstige Behandlungsweise. Die Ausgangsstoffe eignen sich für das vorliegende Verfahren hauptsächlich trocknende Öle wie altes Leinöl, ferner Baumwollöl, Saffloröl und Holzöl. Die Durchführung des Verfahrens geschieht im allgemeinen derart, daß man den Ausgangsstoff mit Phenol bis zur Honigkonsistenz, d. h. etwa 3 Stunden lang erhitzt. Um die Einwirkung zu fördern und unbehindert durch die fortschreitende Verdickung genügend weit treiben zu können, ist außerdem ein Zusatz von Verdünnungsmitteln angezeigt. Als solche können gewisse zu ähnlichen Zwecken bereits bekannte organische Lösungsmittel benutzt werden, vorzugsweise Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl. Ferner kann man auch bekannte Trockenmittel zusetzen. Beim Erhitzen ist annähernd eine Temperatur von 250° C. erforderlich. Bis zur Erreichung der gewünschten Temperatur hat das Erhitzen sehr allmählich zu geschehen. K.

D. R. Patent Nr. 247568 vom 7. IX. 1911. Jenny Gasper und Dr.-Ing. Otto Daiger in Obgerlachsheim. Verfahren zur Darstellung einer zähen, klebenden, elastischen Masse aus Harzen oder harzartigen Produkten für die Asphaltindustrie usw. Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung einer zähen, ledernsiebenden, klebrigen Masse, welche besonders zur Verwendung in der Asphaltindustrie für Asphaltlacke usw. bestimmt ist, jedoch auch sonst auf den verschiedensten Industriegebieten mit Vorteil verwendet werden kann. So z. B. ist die Masse ihrer hochbleibenden elastischen Eigenschaft halber auch als Lederersatz zu verwenden, sowie in der Wagenschmierfabrikation als Stockfett und Bindeöl. Das neue Verfahren benutzt nur zwei Grundstoffe, nämlich ein geeignetes Harz bezw. harzartige Produkte und Schwefelsäure. Nach dem Schmelzen und nach dem Erhitzen der Schmelze auf etwa 230° wird dann Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem die Reaktion schwächer geworden ist, läßt man die Schmelze auf etwa 90° abkühlen, worauf durch Zusatz einer geeigneten Menge Natronlauge die überschüssige Säure entfernt wird. Das neue Verfahren zeichnet sich den bekannten Verfahren gegenüber somit nicht nur durch eine wesentliche Vereinfachung der Grundstoffe aus, sondern es hat insbesondere den Vorzug, daß es in erheblich kürzerer Zeit durchgeführt werden kann. Als Rohstoffe kommen beispiels-

lich Fichtenharz (Kolophonium) und Abfallpech in Frage, doch eignen sich nur Harze zur Verwendung, welche Abietinsäure enthalten.
K.

D. R.-Patent Nr. 217 506 vom 28. XI. 1908. George Arthur La Vallée in Marietta, Ohio, V. St. A. Verfahren zum Abdichten undicht gewordener, von heißen Flüssigkeiten durchströmter metallischer Schiffskessel-Unterwasserrohre vom 28. XI. 1908. Man setzt den in den Rohren strömenden Flüssigkeiten eine Mischung von Stoffen zu, die aus einem trocknenden Öl enthaltenden Pflanzensamen, einem aufquellend wirkenden alkalischen Stoff und einem Bindemittel besteht. Zweckmäßig besteht die Mischung aus 76 Gewichtsteilen Leinsamen, 4 Gewichtsteilen Natriumborat und 15 Gewichtsteilen Dextrin. Zu dieser Mischung kann man zur Erhöhung der Klebefähigkeit noch 4 Teile Zucker und 1 Teil eines geeigneten Farbstoffes, beispielsweise einer Anilinfarbe, zufügen. Indessen können diese beiden letzten Stoffe auch fehlen, ohne die Wirkung der Mischung herabzusetzen. Die angegebenen Stoffe werden innig miteinander gemischt in Pulverform gebracht und dann der in den Rohren kreisenden Flüssigkeit ausgesetzt. Das Pulver mischt sich mit der Flüssigkeit, die es teilweise auflöst und teilweise in Suspension hält. Beim Undichtwerden der Rohre an irgendeiner Stelle bildet die Mischung daselbst einen elastischen und widerstandsfähigen Niederschlag. In dem Maße, wie die Flüssigkeit durch die undichte Stelle entweicht, vermehrt sich der Niederschlag derart, daß das Entweichen von Flüssigkeit schließlich vollständig aufhört.
K.

D. R.-Patent Nr. 245 292 vom 11. XII. 1910. Herbert Friedmann in Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zur Herstellung rostschützender Anstrichmassen aus Chromaten. Zu diesem Zwecke werden die Chromate mit trocknenden Ölen mäßig, je nach Bedarf durch weiteres Öl-, Terpentin- oder sonstigen Zusatz von Verdünnungsmitteln verdünnt und dann den mit Leinöl oder Teer, Asphalt und anderen Materialien bestehenden Anstrichen zugesetzt. Die Chromate gehen beim Erhitzen mit den trocknenden Ölen in Produkte über, welche das durch das sonst übliche Zusammenreiben aus Chromaten und trocknenden Ölen erhaltenen Anstrichfarben in der rostschützenden Wirkung übertreffen sind.
K.

D. R.-Patent Nr. 266 421 vom 12. IV. 1910. Christian Madmann in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Kollodiumwolle. Den Gegenstand des Patents bildet ein Verfahren zur Herstellung von Nitrozelluloselösungen, und zwar insbesondere von Lösungen, die als Bindemittel für Druckfarben sowie zur Fabrikation künstlicher Seide geeignet sind. Die Lösungsmittelkombination besteht aus einem Gemisch aus Benzol und Alkohol, die beinahe zu gleichen Teilen. Lösungen von 6 Prozent Nitrozellulosegehalt stellen einen dicken Sirup dar, 10prozentige Lösungen sind bereits spachtelfähig. Für die Herstellung von Lösungen, die als Bindemittel für Druckfarben und Druckbronzen, beispielsweise im Typendruck, dienen sollen, wird Benzol vorteilhaft durch die höheren Fraktionen der Teeröle ersetzt, beispielsweise durch die Xylole. Die so hergestellten Lösungen der Nitrozellulose hinterlassen dieselbe in außerordentlich homogener, zäher Schicht, die einen hervorragenden seidenartigen Glanz und absolute Wasserdichtigkeit besitzt. Als Bindemittel für Druckfarben und Druckbronzen ersetzt also derartige Lösung vollkommen die leim- und letthaltigen Bindemittel. Als Lack bietet sie einen vollkommenen Ersatz für Zaponlack, dem gegenüber sie den Vorzug der geringeren Gesundheitsschädlichkeit infolge der Abwesenheit von Amylacetat und Amylalkohol hat. Den Aufdruckfolienungen gegenüber besteht der Vorzug, daß die zurückbleibende Schicht auf Flächen, insbesondere auf Papier, viel besser haftende Überzüge darstellt, letzterer daß die wesentlich wohlfeiler ist. Zudem kostet die Herstellung der Lösung ungefähr die Hälfte der Auftragskosten zur Zeit etwa das Vierfache des Benzolpreises beträgt.
K.

D. R.-Patent Nr. 252 730 vom 7. VI. 1911. George Herbert Prior in Queenstown, Südafrika. Klebstoff zum widerstandsfähigen Verschließen von Durchlochungen in Luftreifen. Zu gewonnenen Zwecke wird in den inneren Schlauch der Luftreifen ein Präparat eingeführt, welches die Erfindung gemäß aus der Milch oder dem Saft zur Herstellung des Gummielastikums oder Kautschuks dient und einer Substanz, beispielsweise Glyzerin oder Ammoniak, welche in bekannter Weise das Gerinnen des Pflanzenmilchsaftes verhindert, sowie einem Konservierungsmittel, beispielsweise Formalin, hergestellt wird. Ein der Erfindung gemäß hergestelltes Präparat, welches für den in Frage kommenden Zweck besonders geeignet, wird unter Verdünnung der genannten Milch oder des erwähnten Saftes mit Glyzerin und Formalin etwa im folgenden Verhältnis zusammengestellt: Zu 1 Liter des genannten Saftes setzt man so viel Glyzerin oder Ammoniak, daß die Gerinnung verhindert wird, und einige Tropfen Formalin hinzu. Die Herstellung des Präparats wird in der Weise vorgenommen, daß das Glyzerin mit dem genannten Saft, sobald er von der Pflanze abgezapft wird, gründlich durchmischt wird, worauf man dieser Mischung das Formalin nach etwa 8 Tagen zusetzt. Es könnte natürlich auch das Formalin dem Klebstoffsaft zur selben Zeit zugesetzt werden, in welchem man ihm das Glyzerin beigibt. Ein besseres Resultat erzielt man jedoch, indem man zunächst das Glyzerin in den Saft einführt und beide Stoffe gründlich durcheinanderlacht, bevor das Formalin zugesetzt wird. Wenn an Stelle des Glyzerins Ammoniak zur Verwendung gelangt, so gestaltet man das Mischungsverhältnis der verschiedenen Bestandteile wie folgt: Mit 100 Teilen der genannten Klebstoffsäfte werden 3 Teile Ammoniak und 2 Tropfen Formalin für jeden in der Mischung vorhandenen Liter des Klebstoffsaftes zur Verwendung gebracht. Die geeignete Menge des so hergestellten Präparats, welches für die Reparatur eines Luftschlauchs, der etwa 2 m lang ist und einen Durchmesser von 4 cm aufweist, erforderlich wird, hat etwa 3 Eßlöffel zu betragen. Dasselbe Verhältnis ist bei Schläuchen von anderen Größe als der vorerwähnten aufrechtzuerhalten.
K.

D. R.-Patent Nr. 253 377 vom 14. VII. 11. Albin Baur in Potsdam. Verfahren zur Herstellung für beliebige Verwendungszwecke dienender plastischer Massen. Durch das beanspruchte Verfahren wird es auf eine einfache Weise möglich, Asphalt und Harze, die in nicht zu dürftigen Lösungsmitteln, wie z. B. Petroleum, Terpentinöl u. dgl. gelöst sind, mit Füll- und Verhärtungsmitteln zu durchaus homogenen Massen zu vereinigen. Es geschieht dies durch Verseifung der erwähnten Harzbestandteile mit Natronsilikat bei Gegenwart von Kalzium- oder Magnesiumverbindungen. Am zweckmäßigsten verwendet man Kalk, der an der Luft zerfallen ist. Beispiel: 1000 g Asphalt werden unter Erwärmen in 800 bis 900 g Petroleum gelöst und in die Lösung 300 g Kalk, 120 g Schwefelblei oder 180 g Schwefelantimon unter Erwärmen auf 80 bis 100° eingeschlämmt, die Mischung wird sodann mit 60 g Natronsilikat innig vermischt und aufgekocht. Vorher kann man, je nach dem Grade der gewünschten Geschmeidigkeit der plastischen Massen, Füllmittel, wie Talkum, Schwerspat, Quarzmehl u. dgl., Holzmehl, Öle, Teer, Farben, Erhärtungsmittel und dgl. zusetzen. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, der Masse noch etwas Holzmehl, Korkmehl, Papiermasse o. dgl. zuzusetzen. Die Masse kann auf Kautschuk, Guttapercha oder Lederersatz, auf Linoleum, Fußboden- und Dachbelag usw. verarbeitet werden. Nach Zusatz geeigneter Verdünnungsmittel dient die Masse auch zum Imprägnieren von Holz, Pappe u. dgl. verwendet werden.
K.

Britisches Patent Nr. 1776/1912. Henry Dadenger in Paris. Verfahren zur Reinigung von Harzen, ölen, Albuminaten und anderen in Schleimsubstanzen [illegible] Stoffen. Man unterwirft eine Lösung des zu reinigenden Stoffes der Dialyse durch eine Membran aus vulkanisiertem Kautschuk, Papier, Pergament usw.
K.

Britisches Patent Nr. 11411/1911. Société internationale Axle Continental (Société Anonyme) in Paris. Verfahren zum Entfernen von Kautschuk oder ähnlichen Substanzen aus dem Begleitstoff. Man behandelt den Kautschuk in einer Knetmaschine mit Schwefelkohlenstoff und Aceton systematisch. Das gesamte Harz geht dann in Lösung.
K.

Britisches Patent Nr. 18094/1911. William Powell in London. Verfahren zum Kollmosmen und Härten von Rundholz. Man taucht das Holz in eine Zuckerlösung von etwa 140° F., erhitzt dann diese, hält die Lösung auf eine Zeitlang nahe ihrem Siedepunkt, kühlt dann wieder auf etwa 140° F. ab, nimmt das Holz heraus und trocknet es.
K.

Britisches Patent Nr. 18101/1911. Jakob Ahlschwerle in Adlersfeld Tepid Stetten an der Mosel und Konstanz, Baden. Verfahren zur Härtung von Holzteilen und Halbfabrikaten aus dünnwandigen Hölzern. Das Holz wird in zerkleinertem Zustande bei geeignetem Druck der Einwirkung einer verdünnten Alkalilösung bei niederer Temperatur unterworfen, dann die Hauptlösung abgepreßt, worauf man die Alkalibehandlung bei erhöhterer Temperatur und Druck wiederholt.
K.

Österreichisches Patent Nr. 54 400. Dr. Edwin Brandenberger in Thaon les Vosges. Vorrichtung zur Herstellung endloser Zellulosefilme aus Viskoselösungen. Die Vorrichtung besteht aus einer Reihe von Trögen, welche der Film hintereinander durchlaufen muß. Der Trog 1 ist mit einer wässerigen, konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfat gefüllt, die Tröge 2 und 3 enthalten eine wässerige Lösung von Soda, Tröge 4, 5 und 6 eine Mineralsäure, Tröge 7, 8, 9 und 10 kaltes Wasser und Tröge 11 und 12 heißes Wasser. Die Viskose tritt aus einem

Trichter d in den ersten Trog, in dem eine Anzahl von Führungswalzen d vorgesehen ist, die derart angeordnet sind, daß der Film gut gestützt und auf beiden Seiten von den Bädern in Berührung gebracht wird. Die gleiche Walzenanordnung ist in den Trögen 2, 3, 4 und 5 vorhanden. Da der Film nach Passieren der ersten fünf Bäder genügend widerstandsfähig ist, so daß er nicht mehr seiner ganzen Länge nach unterstützt werden muß, sind in den folgenden Trögen nur oben und unten Leitwalzen e angeordnet. Der aus Bad 12 austretende Film wird auf Walze f aufgewickelt. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 56116. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen aus Azetylzellulose. Azetylzellulose wird mit dieselbe lösenden, in ihr Lösung vorzuziehenden, in der Masse verbleibenden, nicht verdunstenden Kampferersatzmitteln unter Druck und Erwärmung bei Gegenwart von nur für die Durchfeuchtung der Azetylzellulose genügenden Mengen Flüssigkeiten behandelt, welche die Zusätze lösen, die Azetate aber ungelöst lassen, gegebenenfalls unter Hinzufügung von die Azetylzellulose lösenden Flüssigkeiten. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55618. Maximilian Vanaalenburg, Holländische Patente Maatschappij in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Aldehydharnstoffen. Die Aldehydharnstoffe werden mit einem Kohlehydrat, wie Stärke oder Zellulose, in Gegenwart von Alkali mit oder ohne Anwendung von Füllmaterial so lange geknetet, bis eine feste, zähe Masse entstanden ist, worauf diese Masse getrocknet und unter starkem Druck in Formen gepreßt wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55527. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zum Schützen von Massen oder Fäden aus Zellulose bezw. ihren Derivaten gegen Schrumpfung und elastisch zu machen. Man setzt die in Wasser unlöslichen Lösungsmittel für fette oder Fettsäuren löslichen, in den Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren (z. B. Türkischrotöle, Türkonöle) enthaltenen Fettsäuren (oder Polysäuren) oder Fettsäuregemische zu der Zellulose oder ihren Derivaten (Nitrozellulose, Azetylzellulose, Viskose) vor deren Verarbeitung zu. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55611. Hans Peter Rasmussen in Dunedin (Neu Seeland). Verfahren zur Herstellung einer für Isolationszwecke geeigneten Masse. Einem Gemisch von Füllstoffen, Schwefel und Schellack wird eine kleine Menge elastischen Erdharzes (Bitumen) beigemischt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55654. Georg Mayer in Südende bei Berlin. Verfahren zur Herstellung einer festen Masse aus Azetylzellulose. Die möglichst schwer verschmelzbare Azetylzellulose wird unter Zusatz von lösenden Flüssigkeiten mit an sich zur Lösung der Azetylzellulose nicht hinreichenden Mengen von die Azetylzellulose im Ueberschuß lösenden ungelösten Kampferersatzmitteln mechanisch unter Zuführung oder Erzeugung von Wärme verknetet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 45777. Georg Luigi Pensa in Wien. Vulkanisierapparat. Ein Dampfkessel ruht auf einem von einem Ständer getragenen Herd. Die obere Fläche des zylindrischen Kessels bildet einen runden ebenen Arbeitstisch, in dessen Achse eine vom Kesselboden nach aufwärts reichende und der Kesseldecke fest verbundene Säule angeordnet ist. Diese trägt eine Anzahl drehbarer Konsole mit verstellbaren Schraubenmuttern zur Aufnahme einer gegen die Kesseldecke gerichteten Druckschraube, durch welche der zu vulkanisierende Gegenstand gegen die Kesseldecke gepreßt werden kann. Der Apparat bietet den Vorteil, daß die runde Kesseldecke einen von allen Seiten gut zugänglichen Arbeitstisch bildet, dessen Ueberbauten die zweiseitige Zugänglichkeit der Kessels nicht beeinträchtigen. H.

Französisches Patent Nr. 443138. C. A. Möllge und D. Wolf. Verfahren zur Behandlung und Verwertung pflanzlicher Fasern. Das Verfahren beruht sich auf die Benutzung der Hopfenfaser zur Erzeugung künstlicher Fäden. Die gereinigte Bastfaser wird gebleicht, gewaschen und mit Chlorzink gedämpft, bis eine homogene, gallertige Masse entsteht. Es zeigen sich dann weiße Fäden, die wie Kristall und die Masse kann man dann in bekannter Weise verspinnen werden. Das Auflösen soll beträchtlich weniger Zeit erfordern als die bekannten Verfahren, auch soll die Faser sich ohne Rückstand lösen. Ferner kann unter Mitverwendung von Chlorkalzium gearbeitet werden, welcher z. B. der in dem Spinngefäß befindlichen Masse kurz vor dem Verspinnen zugesetzt wird. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Rheinische Kunstseidefabrik, A. G. in Aachen verwendet in dem am 30. September 1911 abgeschlossenen Geschäftsjahr 729 471 Mk. (i. V. 38 891) zu Abschreibungen, darunter 715 466 (0) Mk. auf Patente. Es ergibt sich ein neuer Verlust von 797 336 Mk. (31 862 Mk.), um den die Unterbilanz auf 153 211 Mk. steigt. Nach Verrechnung von 1 Mill. Mk. zur Verfügung gestellten Aktien d. a. den 41 784 Mk., die einer Rücklage überwiesen werden. Bei 1,25 Mill. Mk. Kapital figuriert das Patentkonto noch mit 261 297 Mk. Unter den Aktiven erscheinen weitere 792 000 Mk. zur Verfügung gestellte Aktien. Zu den Gründern gehörte der A. Schaaffhausen'sche Bankverein. Die ganze Einnahme des Jahres beträgt 1310 Mk. und entstammt der Zinsrechnung, während Unkosten 28 175 Mk. und außerordentliche Abschreibungen 56 965 Mk. erforderten. Außerdem wurde aus dem Vorjahre eine Unterbilanz von 155 851 Mk. herübergenommen. Dagegen steht durch der Aktiengesellschaft zurückgegebene eigene Aktien ein Buchgewinn von 1 Mill. Mk. zur Verfügung, der es ermöglicht die Unterbilanz zu tilgen, 151 Mk. auf weiter mit rund 1 Mill. Mk. bewerteten Patente abzuschreiben und 46 786 Mk. als Rücklage beiseite zu stellen. Von dem auf 1¼ Mill. Mk. reduzierten Aktienkapital erscheinen 792 000 Mk. auf der Aktivseite der Bilanz als eigener Besitz.

A.-G. Hanauer Kunstseidefabrik zu Groß-Auheim. In einer Gläubigerversammlung gab die Verwaltung der Kunstseidefabrik bekannt, daß von den zur Sanierung als erforderlich bezeichneten 750 000 Mk. Vorzugsaktien bis jetzt 600 000 Mk. gezeichnet seien. Die weiteren 150 000 Mk. hoffe man noch noch unterzubringen. Der Fehlbetrag beläuft sich bis jetzt auf 770 000 Mk. Der Betrieb sei vollständig stillgelegt worden. Der Gläubigerausschuß berichtet, daß der Aufsichtsrat den Gläubigern 60 Proz. bar den Rest in Genußscheinen geboten habe, unter der Voraussetzung, daß er Vorzugsaktien in der Höhe von 750 000 Mk. unterbringe. Die Gläubiger waren sich einig, dies als annehmbares Gebot des Aufsichtsrats gegenüber dem Konkurs zu erwägen. Sie verurteilten scharf die Art der Geschäftsführung der früheren Leitung, die es ermöglicht habe, daß ein derartig großer Verlust eintreten könnte. Es wurde folgender Beschluß gefaßt: Der Aufsichtsrat hat sich bis zum 23. Dez. da jetzt zu erklären, daß er solidarisch und selbstschuldnerisch die Bürgschaft dafür übernehme, daß, wenn bis zum 10. Januar 1912 mindestens 700 000 Mk. Vorzugsaktien gezeichnet seien, die Gläubiger dann am 1. Februar 1912 60 Proz. in bar, 20 Proz. in voll bezahlt gebenen Vorzugsaktien und 20 Proz. in Genußscheinen gegen Verzicht ihrer Forderungen erhalten.

Eine Fabrik für künstliche Seide wird in Myrtkow, Kreis Bendzin, da sich eine belgische Gesellschaft mit drei Millionen Rubel Aktienkapital errichtet. Bisher besteht eine solche Fabrik in Tomaszow, eine zweite ist bei Sochaczew im Bau.

H. Hagedorn & Co., Zelluloid- und Korkwarenfabrik, A. G., Osnabrück. Der Abschluß für 1911/12 hat nach Abschreibungen von 112 099 Mk. (i. V. 103 114 Mk.) einschließlich 37 348 Mk. (15 456 Mark) Vortrag einen Reingewinn von 191 [illegible] (1[illegible] 486 Mk.) ergeben, aus dem wieder 10 pCt. Dividende verteilt und 35 871 Mk. (37 141 Mark) vorgetragen werden sollen. Die Reserven wurden diesmal 41 100 Mk. gegen 23 000 Mk. i. V. zurückgestellt und für Tantiemen 14 135 Mk. ([illegible] 112 Mk.) verwendet werden.

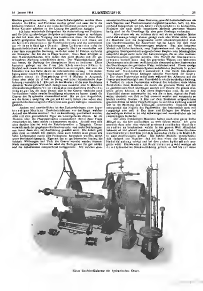
Kunstseide in Frankreich. Infolge einer Interpellation von Vertretern des Rohseidenmarktes in der französischen Abgeordnetenkammer werden die Ministerien der Landwirtschaft und des Handels gemeinsam die erforderlichen Maßnahmen treffen, um auf Grund schon bestehender aber bisher nicht zur Anwendung gekommener Gesetzesbestimmungen die mißbräuchliche Verwendung des Wortes „Kunstseide“ zu verbieten. Die Gerichtsbehörden sollen ferner dafür sorgen, daß alle Artikel, die Kunstseide enthalten, beim Verkauf auch als solche bezeichnet werden. — Frankreich ist das erste Land, das zur staatlichen Maßnahmen zum Schutze der natürlichen Seide gegen den angeblich „unlauteren Wettbewerb“ des chemischen Fadens zu ergreifen gedenkt.

Tonnoglas G. m. b. H. Zur Auswertung der Verfahren von Prof. Dr. J. Traube (D. R. P. 178592) wurde in Berlin eine Gesellschaft mit einem Stammkapital von Mk. 20 000 gegründet. Geschäftsführer sind R. Ollendorff und P. Keghani.

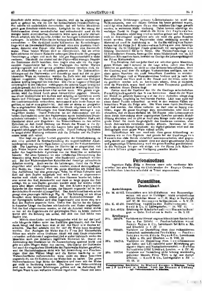
Technische Notizen.

Gaufrage. (Von Hans Held.) Das dem Französischen entstammende Wort „Gaufrage“ hat sich in Deutschland so eingebürgert, daß es den guten deutschen Ausdruck „Pressung“ oder „Prägung“ fast ganz verdrängt hat. Im allgemeinen versteht man unter Gaufrage das Einpressen von Mustern aller Art in beliebige Stoffe mittels einer gravierten Metallwalze und einer Gegenwalze, die elastisch sein und sodaß welche dünne Stoffe gaufriert werden sollen. Nur bei dicken, harten Stoffen, z. B. Karton, Leder, Holz, werden auch Metallgegenwalzen verwendet. Die zu gaufrierende Ware wird zwischen die in einem Gestell lagernden und unter dem durch eine besondere Vorrichtung bewirkten Druck sich drehenden Walzen hindurchgeführt und erhält so das auf der Metallwalze gravierte Muster.

Damit wäre nun in dürren Zügen die Gaufrage erklärt, ohne daß an Hand dieser Erklärung nun jeder allen Vorkommende gaufrieren könnte, denn die Gaufrage gehört nicht zu den alltäglichen von jedem Fabrikarbeiter verstandenen Arbeiten. Man kann sie, mit Erfolg ausgeübt und in allen Einzelheiten begriffen, eine Kunst nennen und mit noch größerer Berechtigung von einer Gaufragekunst als von einer Buchdruckerkunst sprechen. Es gehört Ueberlegung und Kunstfertigkeit dazu, jeden Tag neue Schwierigkeiten zu überwinden, neue Rätsel und Probleme zu lösen, dem jeweils herrschenden, durch die Mode unerbittlich vorgeschriebenen Geschmack und dem Willen des



Neuer Gaufrier-Kalander für hydraulischen Druck.



Personalnotizen

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8 a. M. 44 032.

12 o. K. 48 490.

32) Sch. 40 124.

Erteilungen.

39 b. 265 479.

39 b. 265 680.

39 b. 234 703.

39 b. 235 704.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Februar 1913 | [illegible] | 3. Jahrgang Nr. 3

Die Behandlung und das Verhalten der Kunstseide in der Färberei.

Von Färbereileiter Otto Mann

Der Wert eines textilen Surrogates steigt in dem gleichen Verhältnisse, wie es Eigenschaften aufweist, die eine textile Veredlung ermöglichen. Selbst wenn ein Ersatzstoff sich mit den in der Industrie gebräuchlichen Verfahren und Methoden nicht behandeln läßt, so ist es immerhin als wesentlich anzusprechen, wenn er diesen Einwirkungen ohne größere Beeinflussungen widersteht. Irgendeine besondere Eigenschaft — sei es große Haltbarkeit, Glanz, natürliche Farbwirkung — ermöglicht immerhin ein Hineinziehen, und sei es nur ein besonderer Effekt, in die Warenerzeugung. Ich erinnere hier nur an die Asbest-, Papiergarne etc.

Das wichtigste Surrogat, mit dem heute die Textilindustrie rechnet, ist die Kunstseide. Der hohe Glanz dieses Materials macht es zum gesuchtesten Effekt bei allen billigeren Damenkonfektionsstoffen, für Phantasie- und Dekorationsstoffe. Der weitere Ausbau der Kunstseidenerzeugung wird die Schwierigkeiten beseitigen, die einer Verwendung der Kunstseide als Ersatz von Seide in billigeren Seiden- und Halbseidenwaren in den Weg treten. Wir treffen heute in der Textilindustrie die verschiedensten Arten von Kunstseide. In erster Stelle ist zu erwähnen die Viskose, dann die unter dem Namen Glanzstoff im Handel befindliche und nach dem Kupferoxyd-Ammoniakverfahren hergestellte Kunstseide, ferner Chardonnet-Seide, Meteor-Seide etc. Die eine Kunstseide zeigt sich in der einen Verarbeitung besonders vorteilhaft, während eine andere wieder in anderen Sachen vorgezogen wird. Im stärksten Maße gehen durch die Hände des Praktikers Viskoseseiden.

Alle diese Kunstseiden zeigen bei der färberischen Behandlung ein ganz verschiedenes Verhalten. Chardonnet-Seide zeigt sich sehr aufnahmefähig für basische Farbstoffe, Glanzstoff und Viskose färben sich besser mit substantiven Farbstoffen. Zwischen den einzelnen Abarten begegnet man in diesem Verhalten den weitestgehenden Abstufungen; gerade bei Kunstseide ist der Färber Ueberraschungen ausgesetzt wie fast nirgends in der textilen Färberei. Einmal möchte man sagen, daß jedes Gramm Farbstoff in den dunkelsten Farben seinen Ausschlag gibt, in anderen Fällen werden mehr und mehr reichliche Zusätze nötig, um überhaupt nur vorwärts zu kommen. Dazu sind in der Lohnfärberei die Fälle an der Tagesordnung, wo in jedem Posten Ungleichmäßigkeiten sich finden, sei es, daß die einzelnen Stränge ungleich, sei es, daß in den Strängen helle und dunklere Stellen sind. Es sollte als Pflicht angesehen werden, von jeder Aenderung im Bezug der Kunstseide bei Angabe der Garne den Färber darauf aufmerksam zu machen, desgleichen von jeder neuen Lieferung und überhaupt jede Lieferung getrennt halten. In den letzten Jahren ist es in vielen Beziehungen besser geworden, die Fabrikanten haben durch die mannigfaltigsten Ansätze gesucht, daß eine bessere und widerstandsfähige Kunstseide durch den Verbrauch und weniger Verschleiß in der Verarbeitung immer wieder zur billigeren wird. Gerade Industrielle, die erheblichen Quanten Kunstseide verarbeiten, geben auffallend ein recht gleichmäßiges Material zur Färberei. Auf solchen Garnen ist es, was Schonung des Materials, Gleichheit der Nüancen etc. anbetrifft, möglich, stets das Beste zu erreichen.

Im großen und ganzen zeigt die Kunstseide in der Färberei ein gleiches Verhalten wie die Baumwolle, nur ist die Farbstoffaufnahme etwas größer, man wird mit geringeren Quantitäten auskommen. Wie bereits gesagt, färbt Chardonnet-Seide sehr gut mit basischen Farbstoffen selbst ohne jede Vorbeize, alle anderen Erzeugungen müssen gerne wie Baumwolle mit Tannin-Brechweinstein vorbehandelt werden. Das Färben erfolgt in derselben Weise wie bei Baumwolle auf gewöhnlichen Kufen; die Erwärmung erfolgt mit Bleirohren entweder direkt oder indirekt, der letzteren Art ist der Vorzug zu geben. Die Garne sind auf vorzüglich glatten Stöcken aufzustecken. Eine Reinigung oder Vorbehandlung der Garne vor dem Färben ist nicht nötig; ganz helle Farbtöne sind gegebenenfalls vorher rein nochmals zu reinigen. Ein Punkt erfordert die ungeteilte Aufmerksamkeit des Färbers, das ist die geringe Elastizität der Kunstseide; im nassen Zustande ist jede Haltbarkeit aufgehoben und damit ist jede Spannung und jedes unvorsichtige Hantieren zu vermeiden, es bewirkt stets ein Platzen der Fäden. Ferner ist es nötig, daß Kunstseide die Arbeiten der Färberei so schnell als möglich passiert, jedes Pro-

liteten und Strapazieren geht auf Kosten des guten Ausfalls. Bei Kunstseide ist ein Färben bei Kochtemperatur auf alle Fälle zu vermeiden.

Da Kunstseide zu allen möglichen Webwaren als Effekt etc. herangezogen wird, so sind die Ansprüche an die Färbungen auch die verschiedensten. Für den allgemeine Verwendung genügt die Echtheit der direktfärbenden Diaminfarbstoffe. In dunklen, kräftigen Anfärbungen gilt es in der Farbenzusammenstellung so zu arbeiten, daß die Färbungen nicht abreiben. Für spezielle Eigenschaften der Kunstseide, wenn es heißt eine Lichtechtheit, Wasserechtheit, müssen die direkten Färbungen entsprechend mit Metallsalzen nachbehandelt werden, oder aber mit Nitrosol oder diazotiert und mit einem Entwickler entwickelt. Eine große Rolle spielen auch kunstseidene Effekte für wollene Waren. Die Färbungen derselben müssen dauernd echt hergestellt werden, daß sie durch alle Stadien der Wollwarenerzeugung, Appretur und Färberei nicht nennenswert an-leiden. Man bezeichnet dieses als starkkoch- und walkecht. Ich will gleich mit einfügen, daß sich kunstseidene Effekte bedeutend mehr verändern als von baumwollene; die Farben auf Kunstseide sind allem Anschein nach nicht so echt, wie unter gleichen Voraussetzungen auf Baumwolle. Zudem schlagen die Nuancen der Kunstseide beim Ueberfärben der Wolle in dunklen, kräftigen Nuancen viel mehr um, als wie bei Baumwolle. Ein jeglicher Grund haben in dem größeren Aufnahmevermögen für Farbstoffe bei der Kunstseide. Derartige Effekte sind stets in hellen, lebhaften kräftigen Farben zu liefern: am gangbarsten sind Hellgrün, Hellblau, Kupfer, Rot, Gelb und Schwarz. Die ersten zwei Töne werden mit basischen Farbstoffen auf Tannin-Brechweinstein-Beize hergestellt. Kupfer, Gelb und Schwarz können mit Schwefelfarbstoffen gefärbt werden, oder aber mit substantiven diazotiert und entwickelt. Rot ist ausschließlich Primulin diazotiert und mit den verschiedensten Entwicklern behandelt. Alle anderen Effekte spielen nur eine untergeordnete Bedeutung. Die Herstellung der Nuancen bewegt sich ganz im Rahmen der skizzierten Töne.

Der Verlauf einer Färbung gestaltet sich kurz folgendermaßen: Die Kunstseide wird auf den Stöcken der Größe der Partie entsprechend vorgerichtet, die Stränge gut umbunden. Es wird nun das Farbbad vorgerichtet, das Becken wird mit Wasser gefüllt, für helle Farben auf ca. 40—50° C angewärmt, für dunkle Farben bis zu 80° C. Beschickt wird das Bad für helle Farben mit 1/2—1% Soda etc., für dunklere Töne tritt zu diesem noch, je nach der verwendeten Farbstoffmenge, eine entsprechende Menge Glaubersalz. Soda kann in hellen Tönen mit Vorteil durch phosphorsaures Natron ersetzt werden. Ein Zusatz eines Färbeöles (Universalöl, Isozelin etc.) beeinflußt den Ausfall der Qualität sehr günstig; die Kunstseide fällt bedeutend glänzender aus, als ohne diesen Zusatz, außerdem wirkt dieser Zusatz auf ein schnelleres Egalisieren besonders in den helleren Modenuancen. Vor dem Eingehen wird die Farbstofflösung gut verdünnt und gelöst durch ein Haarsieb zugegeben. Das Garn wird jetzt ca. 1/2 bis 1/3 Stunde sehr sorgfältig hantiert. Nach dieser Zeit wird gemustert und bei ev. Zusätzen wird die Kunstseide hochgelegt, der nötige Farbstoff zugegeben, verrührt und das Garn mit gleicher Vorsicht 1/2 Stunde hantiert. Sobald die Farbe nach Muster ist, wird herausgenommen, auf einer Spülwanne gespült und vorsichtig geschleudert. Jedes Verdrehen und Drehen der Stränge muß selbstverständlich vermieden werden. Das Trocknen der Kunstseide muß möglichst unter Einwirkung von Zugluft erfolgen, jede Heißtrocknung macht die Garne spröde, brüchig und glanzlos. Vielfach — besonders in den dunklen Farben und Schwarz — wird Kunstseide besonders aviviert, um ein recht weiches Material mit hohem Glanz zu bringen. Es werden die verschiedensten Emulsionen und Verfahren dafür herangezogen, z. B. 3% Olivenöl, 3% Leim, 12% Essigsäure 30° werden zusammen aufgekocht und die Garne damit bei 30° C aviviert, um dann, ohne zu spülen, getrocknet zu werden. Ein etwas weicherer Griff wird erreicht durch Zusatz von Seifelösung zu einem warmen Avivierbad.

Eine Nachbehandlung der direkten substantiven Färbungen wird wie folgt gehandhabt. Mit Metallsalzen (Kupfervitriol, Chromkali, Chromalaun etc.) wird die Lichtechtheit und Waschechtheit der Färbungen erheblich verbessert. Es wird ein frisches kochendheißes Wasser mit 1—2% Chromkali und ebenso Kupfervitriol bestellt. Kurz vor Eingehen wird mit 2—5% Essigsäure 6° Bé angesäuert, die Garne werden ca. 1/2 Stunde hantiert, gespült und getrocknet ev. noch aviviert. Durch Diazotieren und Behandeln mit einem Entwickler wird die allgemeine Echtheit der Färbung sehr wesentlich gehoben, vor allem wird bei vielen „Strunkechtheit" erreicht. Diese Nachbehandlung bildet daher einen sehr wichtigen Bestandteil in der Erzeugung von Effekten für Metallwaren. Die gut gespülte vorgefärbte Kunstseide wird in einem kalten Bade, dem je nach der Tiefe der Färbung 1 1/2—3% Nitrit und 4—7% Salzsäure zugesetzt werden, 1/2 Stunde hantiert. Es wird kurz in einem angesäuerten Wasser gespült und sofort in einem kalten Entwicklungsbade 20—30 Minuten umgezogen, gespült, aviviert und getrocknet. Die bekanntesten Entwickler sind Beta-Naphthol, Resorcin, Phenol, Diamin etc.; jeder Entwickler ist nach einer besonderen Vorschrift zu lösen, ebenso sind die prozentualen Stärken ganz verschieden. Diese Diazotierungs- und Entwicklerflotten werden ev. weiter benutzt; nur muß beobachtet werden, daß sich die Bäder nicht erwärmen, und daß kein direktes Sonnenlicht auf sie trifft. Bei jeder weiteren Partie wird nur die Hälfte der ursprünglichen Mengen nachgesetzt. Neben dem Diazotieren wird das sog. Kuppeln auf Kunstseide seltener ausgeführt; man bezweckt, die Waschechtheit der Färbungen zu erhöhen, außerdem werden auch die Färbungen in Strunkechtheit verbessert. Vorzüglich werden lebhaftere intensive Braun in dieser Weise behandelt. Die gespülte, vorgefärbte Kunstseide wird in einem kalten Bade bestellt mit 2 bis 4% Nitrazol C, 1/2—1% Soda, 1/2% essigsaures Natron 1/2 Stunde behandelt. Nitrazol C muß in kaltem Wasser zur Lösung gebracht werden. Für echtes Gelb gilt noch zu erwähnen die Nachbehandlung von Primulin mit Chlorkalk; die Kunstseide wird, wie bereits detailliert, mit Primulin vorgefärbt, gespült und in einem kalten, ca. 1/2° Bé starken klaren Chlorkalkbade 1/2 Stunde hantiert, gespült, mit Salzsäure abgesäuert und nochmals gespült, aviviert und getrocknet. Durch diese Nachbehandeln wird der Farbton der direkten Färbung unter Umständen sehr wesentlich verändert. Selbstverständlich ist es daher recht schwierig genau nach Vorlage zu arbeiten. In der Praxis in größeren Strangfärbereien herrscht die Gepflogenheit, die nötigen Entwicklungsbäder schon bei dem Vorfärben mit herzurichten; die einzelnen Muster werden dann in diesen Entwicklungsbädern gleich nachbehandelt. Man hat es so in der Hand, festzulegen, in welcher Weise der Farbton umschlägt, und vor allem wird man bis auf geringe Abweichungen den gewünschten Farbton treffen. Bei Farbtönen, die sich regelmäßig wiederholen, wird man ein Muster von der direkten Färbung zurückhalten, um für die Zukunft danach zu färben. Man hat so einen schönen Anhalt in der Hand und erspart damit viele Zeit. Die vollständig entwickelten Färbungen lassen sich durch ein Umfärben noch nach jeder Richtung verbessern und schönern, geeignet sind dafür einige Diaminfarb-



stoffe, vor allem werden aber basische Farbstoffe verwendet. Dieses Uebersetzen erfolgt unter Zusatz von etwas Essigsäure und Farbstoff in kaltem Spülwasser. Man benötigt nur ganz geringe Mengen Farbstoff, da er sehr gut von der Kunstseide aufgenommen und ein reichlicherer Zusatz von Essigsäure verhindert Ungleichheiten. Sind größere Zusätze nötig gewesen auf Kunstseide, die für „Strankonecht" gefärbt wird, so wird man besser die übersetzten Garne noch auf ein Tannin-Brechweinsteinbad nehmen, um allen Schwierigkeiten vorzubeugen. Direkte Färbungen in sehr kräftigen, lebhaften Abschattierungen, z. B. lebhaften Russischgrün, Dunkelblau, werden gern durch Uebersetzen mit basischen Farbstoffen „geschönt". Es ist dieses in solchen Grenzen zu handhaben, daß die Garne nicht abfärben.

Die Schwefelfarbstoffe haben für Färben von Kunstseide nicht die Bedeutung als wie für Baumwolle. Am meisten wird noch Schwefelschwarz hergestellt für Effektgarne und für diverse bessere Stickereistoffe. Ein Grund, daß Couleuren weniger mit Schwefelfarbstoffen hergestellt werden, ist erstens, daß in Kunstseide nur vereinzelt echtere Farben verlangt werden (waschecht kommt fast gar nicht vor) und zum anderen verliert durch das Färben in stark alkalischen Bädern die Kunstseide an Glanz, sie präsentiert sich bedeutend matter, das Garn sieht blasser, verschwommen aus. Die Wannen für Schwefelfarben dürfen keine Kupfer- oder Messingteile enthalten. Heizrohre bestehen am besten aus Hartblei. Am zweckmäßigsten wird man einen Kufe direkt für Schwefelschwarz reservieren, und diese Kufe mit einer nötigen Abquetschvorrichtung versehen, nur bei einem konstanten Färben ändert sich nur die Verarbeitung der Schwefelfarbstoffe. Schwefelschwarz wird bei einer Temperatur von 50° C gefärbt. Ich empfehle als tiefes, blumiges Schwarz Immedialschwarz NB und NN conc. und Immedialbrillantschwarz BI; man bestellt das Bad mit der gleichen Menge Schwefelnatrium als wie Farbstoff und mit 1% Soda. Der Farbstoff wird separat wieder mit gleicher Menge Schwefelnatrium gelöst. Die Lösung wird dem Färbebad gegeben, vor dem Eingehen noch 3% Universalöl und 10% Glaubersalz ein. Die Garne werden nur richtig 1 Stunde hantiert. Die besten Resultate sind zu erzielen, wenn auf den bekannten gebogenen Glasrohren gefärbt wird. Nach beendigtem Färben wird mit aller Vorsicht abgequetscht und im kalten Wasser gespült. So wird nun warm geseift, gespült und mit Essigsäure und entgasartem Natron schwach abgesäuert. Schwefelschwarz muß stets aviviert werden. Die Farbbäder werden bei weitem nicht erschöpft; für jede folgende Partie benötigt man nur ⅔ der ursprünglichen Farbstoffmenge, das Doppelte an Schwefelnatrium, 1% Soda und ebenso Universalöl und höchstens 3% Glaubersalz. Die Garne werden gut getrocknet und langsam getrocknet. Besonders lebhafte feurige Töne müssen mit basischen Farbstoffen gefärbt werden. Es handelt sich um die Nuancen Violett, Victoriablau, Nachtgrün u. a. Die Garne werden je nach Tiefe der Färbung mit 2—4% Tannin und ½% Salzsäure bei 50° C 2—3 Stunden behandelt. Es wird dann aufgelegt, ohne zu spülen gleichmäßig und zu einem frischen kalten Bade mit 1½—2 % Brechweinstein ca. 20—30 Minuten fixiert und dann gründlich rein in kaltem Wasser gespült. Das Ausfärben erfolgt in kaltem Wasser unter Zusatz von Essigsäure oder Alaun. Der Farbstoff muß sehr gut gelöst und filtriert sein. Er wird zweckmäßig in mehreren Portionen zum Farbbade gegeben. Sobald die Garne gleichmäßig angefärbt und das Farbbad im wesentlichen erschöpft, kann bis zu 50° angewärmt werden.

Nach dem Färben wird gespült und in schon detaillierter Weise weiter behandelt. Färbungen, die als säurekoch echt bezeichnet werden, müssen nochmals auf das mit der Hälfte verstärkte Tannin-Brechweinsteinbad je eine halbe Stunde behandelt werden. Färbungen, an denen keine direkten Echtheitsansprüche gestellt werden, können auch, besonders auf Glanzstoff und Chardonnet-Seide, ohne jedes Vorbeizen mit basischen Farbstoffen gefärbt werden. Das Färbebad wird mit 5% Essigsäure oder Alaun bestellt, die Kunstseide umgemein umgezogen, aufgeschlagen und die gut verdünnte Farbstofflösung auf mehreremal zugegeben. Wenn die Färbung gleichmäßig, das Bad ziemlich erschöpft, und die Kunstseide annähernd nach Vorlage, wird noch bis ca. 50° C angewärmt, dann herausgenommen und wie oben weiterbehandelt.

Nachdem wir die verschiedenen Möglichkeiten, wie die Kunstseide gefärbt werden kann, und die diesbezüglichen Begleiterscheinungen erörtert haben, interessiert noch die Herstellung einzelner Farbtöne. In Nr. 1 Jahrgang 1912 dieser Zeitung sind diverse Farbtöne auf die verschiedensten Gattungen Kunstseide von Seiten der Farbenfabriken Leopold Cassella & Co. ausgefärbt. Es handelt sich fast ausschließlich um direkte Färbungen der Diaminfarbstoffe neben einzelnen Spezialschwarz für Kunstseide. An Hand der Bemusterungen ist es auffallend, wie intensiv und leuchtend sich die Kunstseide schon mit den substantiven Farbstoffen allein anfärben läßt. In dunklen, kräftigen Auffärbungen z. B. Russischgrün, Marineblau, Heliotrop, Magenta wird am vorteilhaftesten mit billigen, farbkräftigen Diaminfarbstoffen grundiert und in bereits erörterter Weise mit basischen Farbstoffen übersetzt. Nachtgrün, Violett und Viktoriablau sind die Resultate des Färbens mit Brillantgrün, Auramin, Methylviolett, Kristallviolett, Viktoriablau wie bei den basischen Farbstoffen skizziert. Diese direkten Färbungen auf Kunstseide, wie sie vorwiegend für Besatz, für Stickereien etc. verlangt werden, stehen im Gegensatz zu denen für die Webwarenerzeugung. Die Kunstseide in Mitverwendung von Reinwolle, Baumwolle, Naturseide muß in jeder Beziehung so echt vorgefärbt werden, daß sie in allen Arbeiten der Webwarenveredlung die Eigenschaft eines leuchtenden, farbkräftigen Effektes beibehält. Je mehr die Herstellung der Kunstseide vervollkommnet, d. h. je glatter und feiner der erzeugte Faden, umsomehr wird die Kunstseide als Effekt zur Bildung von Mustern in Webwaren herangezogen, und ebenso oft wird der Färber vor die Aufgabe gestellt, echte Färbungen auf Kunstseide herzustellen. Am gebräuchlichsten ist das Nachbehandeln der mit Diaminfarbstoffen vorgefärbten Kunstseide und nach allen Methoden, die im vorhergehenden detailliert, wird am meisten diazotiert und entwickelt. Für Gelb kommt in Frage Primulin mit Chlorkalk nachbehandelt, für Orange, Kupfer, Braun Primulin en nuanciert mit Diaminschwarz BH und entwickelt mit Resorzin, für Rot, Bordo Primulin, Diaminazo Scharlach, Diaminazo bordo II an, abgedunkelt mit Diaminschwarz BH diazotiert und entwickelt mit Beta-Naphthol. Blau läßt sich in weitesten Abschattierungen erzielen mit den verschiedensten Marken Diamingengrunblau, Diamingenblau diazotiert und mit Beta-Naphthol entwickelt. Muß mit basischen Farbstoffen geschönt werden, so ist dieses besonders mit Tannin-Antimonsalz zu fixieren. Graubeige, olive Töne sind die Färbung von Primulin mit Diaminschwarz BH diazotiert und mit Phenol entwickelt. Der weitaus wichtigste Farbton auf Kunstseide ist ein schönes Schwarz. Für direkte Färbungen empfehlen Cassella die Spezialmarken Kunstseidenschwarz GL, BV, KBN, für Chardonnetseide außerdem Schwarz für Kunstseide B, G, T. Für Echtschwarz ist in erster Linie zu empfehlen die in der Nuance schönen Diaminogen B extra diazotiert und entwickelt mit Beta-Naphthol für Blauschwarz, mit Diamin für Tiefschwarz. Echtschwarz wird auch in größeren Strangfärbereien

mit Immedialfarbstoffen hergestellt. Bei Erörterung der Schwefelfarbstoffe ist bereits ein Näheres darüber gesagt worden.

Je größer die Verwendung der Kunstseide in der Textil-Industrie, in gleichem Maßen begegnen wir dieser Verwendung unterstützt durch das Anpassungsvermögen der Färberei. Die Färberei ist heute in der Lage nicht nur die Kunstseide in allen Farben und Abschattierungen zu liefern, sondern wie wir gesehen, allen Ansprüchen an die Echtheit der Farben zu genügen bei größter Schonung des Materials.

Inlaidfabrikation mit loser Linoleummasse unter Verwendung von Rahmenformen.

Von Dipl.-Ing. Fritz Fritz in Triest

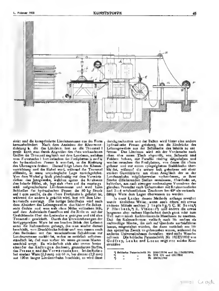
Bereits in der allerersten Zeit, als Walton kaum die Anfänge der Linoleumindustrie ins Leben gerufen hatte, war er darauf bedacht, den Mustern und Figuren seines neuen Fußbodenbelages eine solche Form zu verleihen, daß sie den Wurf von der Oberfläche bis auf das Grundgewebe durchdringend nicht durch Abtreten bei der Benutzung — eine Erscheinung, die man beim bedruckten Linoleum recht häufig zu sehen bekommt — verloren gehen konnten, denn Muster, die durch stetige Abnutzung, was die Mehrzahl der Fälle in sich begreift, mehr oder minder gelitten haben, machen auf das Auge einen beleidigenden Eindruck. Walton suchte namentlich einen haltbaren Belag in oben erwähnter Sinne, das sogenannte Inlaidlinoleum in der Weise zu erzielen, daß er aus verschiedenen gefärbten Linoleumplatten Figuren ausstanzte, welche sodann mustergemäß zusammengefügt wurden; doch lassen seine früheren Veröffentlichungen[1] bereits erkennen, wie er an eine mögliche Verwendung der losen, granulierten Masse, von der hier allein die Rede sein soll, dachte. Es ist bekannt, zu welch großartiger Vollendung seine Inlaidmaschine, welche die Ausstanzarbeit und das Verlegen der Figurenstücke zu einer fortlaufenden Bahn in jeder Weise selbsttätig vollbringt, sich entwickelt hat[2]; doch scheint er wenigstens anfangs der Ausarbeitung eines Verfahrens, welches sich auf die Benutzung des gekörnten Materiales stützt, wenig Interesse entgegengebracht zu haben, obgleich er trotzdem später eine Maschine diesem Zwecke anzupassen suchte[3]. Den Ausgangspunkt für alle Methoden, die losen losen Linoleumstoff anwenden, dürfte man in Waltons Erfindung der Herstellung des Granite zu erblicken haben[4]. Hiermit war der Schritt getan, der zu der heutigen Vollkommenheit dieser Art der Inlaidfabrikation führen sollte, indem man nun an Stelle der einförmigen, wenngleich aus mehreren Farben zusammengemischten Linoleummasse diese in verschiedenen Abtönungen mustermäßig auf das Grundgewebe aufzubringen hatte. Schon im Jahre 1880 tritt uns Charles Findlay's Lenk als erster, d. h. soweit es die Patentliteratur erwähnt, mit einer Maschine[5] entgegen, deren Vollkommenheit ganz außerordentlich ist, da sie alle die Elemente, welche für vollständigen mechanischen Arbeitsweise erforderlich sind, als da sind: ein Transportband, das über einen Tisch geführt ist und auf dem die Rahmenformen mit den dem Muster entsprechenden Durchbrechungen in gleicher Anzahl wie Farben gewünscht werden, in richtigem Abstande hintereinander aufruhen, weiter eine interessante mehrstellige Füllvorrichtung und in die Oeffnungen der Rahmenformen genau passende Stempel, welche vermittelst eines geeigneten Antriebes zur rechten Zeit herabgesenkt werden, um die eingefüllte Linoleummasse zu komprimieren. Die Vorrichtung zu einer Bahn bewirkt eine geheizte Presse, durch welche das Band nach dem Hochheben der Rahmenformen und Stempel mit dem aufgeschichteten Linoleumstoff wandern muß. Die soeben beschriebene Einrichtung ist technisch so gut durchdacht und in allen Einzelheiten so weit entwickelt, daß man fast auf den Gedanken kommen muß, anzunehmen, sie sei das Anschlußglied einer längeren Reihe, trotzdem knüpft der Text der Patentschrift an diejenigen, welche Waltons Granitfabrikation schildert, an. Lenk in Gemeinschaft mit Ch. E. Lagen und H. W. Godley suchten einen weiteren Ausbau anzustreben, den sie sich durch die britischen Patente Nr. 4462/1888 und Nr. 247/1894 schützen ließen. Den ersteren ist deshalb bemerkenswert, weil darin zum ersten Male rotierende Schablonen auftreten, und das zweite darum, weil die nach dem darin angegebenen Prinzipe konstruierte Maschine von den Deutschen Linoleumwerken Hansa in Delmenhorst zur Erzeugung von Inlaidlinoleum benutzt wird, doch kann hier nicht weiter darauf eingegangen werden, weil die Erfinder dabei das Element der Rahmenform aufgegeben haben. Es soll nun an Hand der beigegebenen Zeichnung, die eine noch heutzutage in Anwendung befindliche einfachere Vorrichtung darstellt, der Gang der Fabrikation erläutert werden. Auf der Platte des Tisches f liegt das einem Wickel e entnommene über 2 m breite Leinengewebe, auf welches die Rahmenform d, die einem Roste mit ihren quadratischen Fächern oder besser gesagt einem Wabenkasten zu vergleichen ist und häufig mit dem englischen Worte grating bezeichnet wird, aufgesetzt ist. Die einzelnen Metallstreifen, welche die Form in die Felder teilen, sind keilförmig wie Messer gestaltet und mit dem Rücken nach oben und der Schneide nach unten gerichtet. Auf diese Rahmenform legt man nun die Schablonen a, deren jede nur an den Stellen Durchbrechungen hat, die im Muster in einer bestimmten ebenfalls gleichbleibenden Farbe erscheinen sollen, und füllt mit Hilfe eines mit der Hand gehaltenen Metallbleches, indem man damit hin und herstreicht, die wie gewöhnlich gefärbte, lose gekörnte Linoleummasse ein. Ist dies geschehen, so hebt man die Schablone herunter, legt sie seitwärts in das Fach und setzt eine neue auf die Rahmenform, die den soeben eingeworfenen Stoff überdeckt und den Erfordernissen des Musters entsprechend an anderen Stellen Oeffnungen zeigt, welche wieder mit farbigem granulierten Linoleum versehen werden. So geht das fort, bis die ganze Form ihre vollständige Füllung erhalten hat. Nach dem Beiseiteräumen der Schablonen



wird der mit würfelförmigen und in die Fächer der Rahmenform genau hineinpassenden Klötzchen versehene Druckblock n aufgebracht und durch ihn mittelst der Preßspindel b, die an einem Zwecke auf einem Träger herausgehoben werden kann, die in der Form befindliche Linoleummasse stark zusammengepreßt, so daß sie an dem darunter befindlichen Leinengewebe festhaftet. Wenn jetzt die Preßspindel b entfernt ist, hebt man mit einem seitwärts angebrachten, in der Zeichnung nicht dargestellten Vorrichtung die Rahmenform samt dem darin steckenden Preßblocke hoch, der vermöge seines Gewichtes und seiner Konstruktion entsprechend trennt ein



[1] Britische Patentschrift Nr. 3210/1863
[2] " " Nr. 1048/1890.
[3] " " Nr. 2062/1894.
[4] " " Nr. 228/1879.
[5] " " Nr. 2807/1880.



sinkt und die komprimierte Linoleummasse aus der Form herausbefördert. Nach dem Anziehen der Klemmvorrichtung k, die das Linoleum fest an die Trommel l preßt, kann man durch Angreifen des oben vorhandenen Griffes die Trommel zugleich mit dem Linoleum, welches vom Formtuche l fort zwischen den Preßplatten n und q der hydraulischen Presse h wandert, in der Richtung des Uhrzeigers drehen. Darauf folgt Lösen der Klemmvorrichtung und der Hebel wird, während die Trommel stillsteht, in seine ursprüngliche Lage zurückgeführt. Von dem Wickel g läuft gleichzeitig mit dem Vorwärtsziehen das Jutegewebe, welches später die Rückseite des Inlaids bildet, ab, legt sich eben auf die musterge-mäß aufgeschichtete Linoleummasse und wird beim Schließen der hydraulischen Presse, die 30 kg Druck auf 1 qcm ausübt, da die obere Preßplatte h geheizt ist, während die andere h gekühlt wird, fest mit dem Linoleumstoffe vereinigt. Die fertige Inlaidbahn wird nach dem Abziehen des Leinengewebes, das bisher die Schauseite deckte und was sich ohne Mühe vollziehen läßt, und dem Aufwickeln desselben auf die Rolle m mit der Gedichtsseite über die Leitwalze n gezogen und auf eine Trommel o gewickelt. Durch das Vorwärtsbewegen der fertiggepreßten Ware ist ein frisches Stück des Leinens unter die Rahmenform gelangt, die man wieder darauf herabläßt, vom Druckblocke befreit und von neuem nach dem Bedarfe mit den wechselnden Schablonen mit Linoleummasse ausfüllt, wobei es natürlich selbstverständlich ist, daß man vorher für einen genauen Musteranschluß sorgt. Es wiederholt sich also immer hintereinander das Auftragen der losen, granulierten Stoffes, das Pressen und das Vorwärtsziehen. Ist die Rolle o bei starker Ware (3,3 mm) mit 60 m, bei dünner (2,2 mm) mit 120 m langer Linoleumbahn beschickt, so wird diese durchgeschnitten und der Ballen wird hinter eine andere hydraulische Presse gefahren, um die Eindrücke des Leinengewebes aus der Schauseite des Inlaids zu entfernen. Das Linoleum wird mit der Vorderseite nach oben über einen Tisch abgerollt, von Schmutz und Fehlern befreit, mit Paraffin tüchtig eingerieben und wieder zwischen die Preßplatten, von denen die obere geheizt und mit einem spiegelglatten Stahlblech überkleidet, während die untere kalt gehaltene mit einer starken Gummiplatte zum einen Ausgleich der an der Linoleumbahn möglicherweise vorhandenen, in ihrer Stärke differierenden Stellen auszulassen, überdeckt ist, befördert, um nach etwaiger nochmaliger Vornahme der gleichen Prozedur nach Ueberziehen mit Rückseitenfarbe und 2—4 wöchentlichem Trocknen bei 40° als verkaufsfähige Ware dem Lager überwiesen zu werden.

In einer Leake dessen Methode anfangs erwähnt wurde, ähnlichen Weise, wenn auch öfters mit etwas anderen Mitteln suchten J. Ingleby,[1]) C. H. Scott,[2]) F. Blechsch,[2]) R. Vincent[3]) und andere die etwas langsame aber sichere Handarbeit durch ganz oder zum Teil mechanisch funktionierende Maschinen zu ersetzen. Daß die Rahmenformen vielfach noch für andere als rechteckige Muster, die sich auf Quadrate zurückführen lassen, umgestaltet wurden, die dann natürlich nur für den speziellen Zweck zu gebrauchen waren, während die anderen Universalrahmen darstellen, wird nicht Wunder nehmen. Die britische Patentschrift Nr. 19737/1892 von Godfrey, Leake and Lucas zeigt eine solche Konstruktion.

[1]) Britische Patentschrift Nr. 10467/1894 und Nr. 13483/1898.
[2]) „ „ Nr. 558 676 und 630/1898
[3]) „ „ Nr. 20036/1907

Beiträge zur Zelluloid-Analyse

Von E. Smrhátsky

I. Verschiedene Methoden der Kampferbestimmung im Zelluloid [*])

Für eine genaue Kampferbestimmung des Zelluloids ist vor allen Dingen eine gute Durchschnittsprobe erforderlich, die man erhält, wenn man an verschiedenen Stellen des Materials Stücke entnimmt, und diese entweder mit der Raspel oder mit einem den Laboratorien analog konstruierten Mahlwerk zerkleinert. Für die Extraktion des Kampfers aus der so erhaltenen Probe kommen zwei Verfahren in Betracht.

1. 20 g des Materials werden im Soxhletapparat 8—10 Stunden mit Petroläther vom Siedepunkt 45—50° extrahiert. Der Extrakt enthält hauptsächlich aus Metall- oder Arbeitsgewinn. Man erhält so einerseits ein Gemisch von Zelluloidresten und den ungelösten, sowie petrolätherunlöslichen Reste, die im andererseits eine Lösung, in der sich der Kampfer und etwaige Ersatzstoffe befinden.

2. 20 g der zerkleinerten Probe werden in einem Rundkolben mit 700 ccm destilliertem Wasser überschichtet und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Je nachdem, ob das vorliegende Zelluloid Ersatzstoffe vermuten läßt, setzt man dem destillierten Wasser kaustische Soda zu. Bei reinen Zelluloiden liefert das Verfahren auch ohne Alkalizusatz gute Resultate. Das Kühlrohr muß zur Vermeidung von Verstopfungen nicht zu eng gewählt werden. Die Destillationsprodukte werden in einem langhalsigen Rundkolben aufgefangen, der bis zum Ansatz der Kolbenwölbung über das Kühlrohr geschoben wird. Die Vorlage muß mit einem Strom kalten Wassers gut gekühlt werden. Nach Beendigung der Destillation, von der man sich leicht durch die Abwesenheit von Kampfergeruch in der übergehenden Flüssigkeit überzeugen kann, hat man im Destillat die Gesamtmenge des Kampfers sowie Anilin, Phenole etc. je nach der Art der verwendeten Ersatzstoffe. Das Destillat wird darauf mit 10 ccm Salzsäure (22° Bé) angesäuert und zur Extraktion des Kampfers mit Benzin ausgeschüttelt. Etwa vorhandenes Azetanilid wird in der zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit nach der kolorimetrischen Methode (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, Nr. 104, 1912) bestimmt.

Je nachdem welches von diesen beiden Verfahren zur Verwendung gelangte, hat man dann entweder eine Lösung A von Kampfer in Petroläther oder B von Kampfer in Benzin. Die Bestimmung des Kampfergehaltes der Lösungen erfolgt nun auf folgende Weisen:

1. Polarimetrische Methode

Lösung A. Um Verluste zu vermeiden, wird die Flüssigkeit langsam in einer kampfergesättigten Atmosphäre verdampft. Den verbleibenden letzten Rückstand löst man in Benzin und füllt auf 100 ccm auf. Die erhaltene Lösung wird im Polarimeter geprüft. Wenn a^0 die beobachtete Drehung ist, so berechnet sich die in 100 ccm der Lösung befindliche Kampfermenge nach folgender Gleichung:

$$C = 2{,}81826\,\frac{a^0}{l} - 0{,}02748\left(\frac{a^0}{l}\right)^2$$

Lösung B. B wird auf ein bekanntes Volumen gebracht und dann ebenfalls im Polarimeter geprüft. Die Berechnung des Kampfergehaltes erfolgt nach der gleichen Formel.

Bei Verwendung eines Saccharimeters muß man beachten, daß ein polarimetrischer Grad gleich 4,618 saccharimetrischen Graden ist.

2. Methode der aufeinanderfolgenden Wägungen

Steht kein Polarimeter zur Verfügung, so liefert die folgende Methode brauchbare Resultate, wenn sie auch in Bezug auf die Genauigkeit der vorher geschilderten nicht ebenbürtig ist. Die für diese Bestimmungsform notwendigen Apparaturen sind ein Kristallisationsgefäß mit glattem Rand (Ø 5—6 cm; Höhe 2—2,5 cm), ein Deckel oder in Ermangelung eines solchen ein gut passendes Uhrglas, ein Exsikkator und eine Wage. Die vorliegende Kampferlösung wird soweit verdünnt, daß sie ca. 5% Kampfer enthält. 10 ccm davon läßt man in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Exsikkator verdampfen. Die Schwefelsäure verhindert hierbei die Kondensation von Wasserdampf. Beträgt das Volumen der Lösung nur noch wenige Kubikzentimeter, so bedeckt man das Kristallisationsgefäß mit dem Deckel oder Uhrglas und wägt rasch. Der Zeitpunkt der Wägung wird notiert. Dann wird die Lösung wieder in den Exsikkator gebracht und nach einiger Zeit wieder zur Wägung gebracht. In dieser Weise fährt man fort und bestimmt in regelmäßigen Zwischenräumen das Gewicht. Die erhaltenen Zahlen trägt man in ein Koordinatensystem ein und zwar die Zeiten als Abszissen und die gefundenen Gewichte als Ordinaten. Man erhält so eine Kurve, die eine sehr merkliche Krümmung besitzt, deren Ordinate genau dem im Zelluloid enthaltenen Kampfergewicht entspricht.

Marquis [illegible] der diese Methode prüfte, fand 0,349 g, 0,260 g und 0,330 g für folgende drei von ihm hergestellten Lösungen:

Aether	= 0,120 ccm	0,120 ccm	0,120 ccm
Destilliertes Wasser	= 0,184 „	0,212 „	0,178 „
Kampfer	= 0,327 g	0,251 g	0,332 g

Prüft man das Verfahren vorher mit verschiedenen Lösungsmitteln durch und bestimmt außerdem die durch die Konzentration verursachten Unsicherheiten, so liefert es recht genaue Resultate.

Welche von diesen Methoden man nun auch verwendet haben mag, man muß sich immer von der chemischen Reinheit des erhaltenen Kampfers überzeugen. Im folgenden seien nun noch einige wichtige Konstanten gegeben:

Drehungsvermögen: $[a]_D^{20°} = 39{,}185° + 0{,}17184\,C.$ (Landolt)

$[a]_D^{20°} = 39{,}755° + 0{,}17254\,C.$ (Förster)

Schmelzpunkt: 177—178°

Dichte: $\delta = 0{,}811$

Verbrennungswärme = 1402,2 n (Longuinine C. r. 167, S. 1005)

Molekulares Brechungsvermögen = 74,43 (Kanonikof, Chem. Zen. 39, S. 590)

Kampfer gibt mit Hydroxylamin Kampferoxim ($C_{10}H_{16} = NOH$), das in Nadeln kristallisiert, bei 115° schmilzt und sich bei ca. 250° zersetzt. Die Gegenwart von Naphthalin erniedrigt den Schmelzpunkt des Kampfers beträchtlich, z. B. schmilzt ein Gemisch von 10 Molekülen Kampfer und 7 Molekülen Naphthalin bei 32,6° (Girard, Journ. de Pharm. et de Chim. 24, S. 106).

II. Eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Azetanilids im Zelluloid [**])

Seitdem die Azetate der Zellulose in der Zelluloidindustrie Anwendung gefunden haben, ist es schwierig, ja sogar oftmals unmöglich, mit den bisher üblichen

[*]) Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6735—6736 (1912).

[**]) Le Caoutchouc et la Gutta-Percha Oktober 1911.

Verfahren eine exakte Bestimmung des Azetanilids im Zelluloid zu erkennen. Da bei der Hydrolyse des Azetanilids gleichzeitig eine Verseifung der Azetylzellulose stattfindet, so ist die Menge der durch Destillation in Gegenwart von Phosphorsäure erhaltenen Essigsäure zu groß. Bei der im folgenden beschriebenen Methode treten derartige Störungen nicht auf, und das Verfahren liefert gute Resultate. Die Grundlagen für diese neue Bestimmungsform des Azetanilids bilden nachstehende drei Reaktionen:

1. Hydrolyse des Azetanilids mittels einer Lösung von kaustischer Soda in der Wärme

$$C_6H_5\,NH\,CO\,CH_3 + NaOH = CH_3\,COONa + C_6H_5\,NH_2$$

2. Diazotierung des gebildeten Anilins

$$C_6H_5NH_2(HCl) + NaNO_2 + HCl = NaCl + C_6H_5N{=}NCl + 2\,H_2O$$

3. Kupplung des Diazoniumchlorids mit β-Naphtholdisulfosaurem Natrium (2, 6, 8) nach der Gleichung

$$C_6H_5N{=}N-Cl + HO-C_{10}H_5(SO_3Na)_2 = C_6H_5-N{=}N-C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$$

Die so gebildete Verbindung ist ein orangeroter Farbstoff, dessen wässerige Lösung gegen Säuren und Alkalien nicht merkbar empfindlich ist.

Zur Ausführung dieser Bestimmungsform des Azetanilids werden folgende Reagenzien benötigt:

1. Eine Lösung, die sich zusammensetzt aus: 10 g reinem Anilin und 30 g (= ca. 25 ccm) reiner Salzsäure von 22° Bé. Das ganze wird mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
2. Eine Lösung von 33 ‰ Natriumnitrit.
3. Jodstärkepapier.
4. Eine Lösung von 37,5 g reinem β-Naphtholdisulfosaurem Natrium (2, 6, 8) und 15 g reiner kaustischer Soda, die man mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
5. Außerdem ist eine Kältemischung notwendig, die man sich folgendermaßen bereitet: 1000 g gemahlenes Eis und 332 g Salz oder 800 g schwefelsaures Natrium auf 500 g Handelssalzsäure.

Die Bestimmung selbst kann in einem Kolorimeter vorgenommen werden, es genügt aber auch, wenn man zu diesem Zwecke zwei übereinstimmend kalibrierte Büretten verwendet. In eine von beiden gibt man 100 ccm der Vergleichslösung und in die andere ein gleiches Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit. Dann setzt man die beiden Büretten auf weißen Grund nebeneinander und betrachtet sie von oben. Durch Abfließenlassen der einen der beiden Lösungen gelingt es leicht Gleichheit in der Farbennuance herbeizuführen. Der Gehalt der zu prüfenden Lösung berechnet sich aus den Höhen der beiden Flüssigkeitssäulen, da die Farbstoffmengen der Lösungen zu den gelesenen Zahlen im umgekehrten Verhältnis stehen.

Hat man also in einem Zelluloid den Gehalt an Azetanilid zu bestimmen, so ist der Gang der Untersuchung folgender: 10 g feingeraspeltes Zelluloid werden mit einer 20 prozentigen Lösung von kaustischer Soda in einem Rundkolben der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei vollzieht sich die Hydrolyse des Azetanilids (Reaktion 1) und der Kampfer und das entstandene Anilin werden, nachdem sie einen langen Liebigkühler durchlaufen haben, in einer gekühlten Vorlage gesammelt. Dann versetzt man das Destillat mit 10 ccm Salzsäure von 22° Bé und schüttelt mit Benzin den Kampfer aus. Die saure Flüssigkeit, die das salzsaure Anilin enthält, wird sodann in einen Meßkolben übergeführt und auf 500 ccm aufgefüllt. Man erhält so die Lösung X von unbekanntem Gehalt. 50 ccm dieser Lösung X werden sodann in ein Becherglas gegeben, das in einer der beiden angegebenen Kältemischungen steht, und dann läßt man aus einer Bürette tropfenweise unter ständigem Rühren die Natriumnitritlösung zufließen. Den Reaktionsverlauf verfolgt man durch die Tüpfelprobe auf Jodstärkepapier. Während der Diazotierung darf die Temperatur 0° C nicht übersteigen. Nach Beendigung der Reaktion fügt man zu der Flüssigkeit noch 4–5 Tropfen der Nitritlösung und läßt 5—10 Minuten stehen. Für Zelluloide von normalem Gehalte an Azetanilid genügen im allgemeinen 3—7 ccm Nitritlösung. Inzwischen gibt man in ein anderes Becherglas, das ebenfalls mit der Kältemischung umgeben ist, 30—35 ccm der Lösung des β-Naphtholdisulfosauren Natrium und schüttet das Diazoniumchlorid, nachdem es die vorgeschriebene Zeit ruhig gestanden hat, auf einmal unter energischem Rühren in die alkalische Flüssigkeit hinein. Sofort tritt eine schöne orangerote Färbung der Lösung auf, deren Intensität von dem Gehalt des zu prüfenden Zelluloids an Azetanilid abhängt. Nachdem man dann das Becherglas, das zur Diazotierung gedient hatte, mit Wasser gut ausgewaschen hat, vereinigt man das Waschwasser und die Farbstofflösung in einem Meßkolben und füllt mit destilliertem Wasser auf einen Liter auf.

Dieselben Operationen wiederholt man sodann mit 50 ccm der Lösung T des salzsauren Anilins, entsprechend einer Lösung von $\frac{135 \times 10}{93} = 14,494$ g Azetanilid pro Liter. Die so erhaltene Farbstofflösung wird gleichfalls auf 1000 ccm verdünnt.

Tritt die Bildung eines Niederschlags auf, so läßt sich durch Zusatz von etwas Alkohol zu der Flüssigkeit (vor der Verdünnung auf einen Liter) leicht klare Lösung erzielen.

Die Färbungen der beiden Lösungen werden in der bereits beschriebenen Weise verglichen. Ist a die Höhe der Flüssigkeitssäule von T und b diejenige der Lösung X von unbekanntem Gehalt, so berechnet sich die Menge des Azetanilids x in dem zu prüfenden Zelluloid nach der Gleichung

$$\frac{10\,g \times x\,g}{100\,g} \times \frac{50\,ccm}{500\,ccm} \times b = \frac{14,494\,g \times 50\,ccm}{1000\,ccm} \times a$$

und demnach $x = \frac{72,47 \times a}{b}$

Die angegebene Methode läßt sich leicht ausführen und führt auch schneller zum Ziele als die bisher gebräuchliche. Die Vergleichslösung von T braucht natürlich nicht jedesmal frisch hergestellt zu werden. Es genügt, wenn man sie vor Licht geschützt, in einer verschlossenen Flasche aufhebt.

Referate



Pietrusky, Die Industrie der „Naval Stores" in den Vereinigten Staaten. (Die chem. Industrie.)

in Aceton unlöslichen und nicht an Mineralstoffe gebundenen Schwefel als Vulkanisationsschwefel ansieht. Diese Veränderung der Gehalten an Vulkanisationsschwefel ist unabhängig von der gleichzeitigen Gegenwart von Schwermetallen wie Zink, Bleioder Eisen. Sie wird ausschließlich dadurch bedingt, daß die überschüssige Anteil... den in Form einer acetonunlöslichen Modifikation vorhandenen Schwefel aufnimmt. Auf den tatsächlich an Kautschuk gebundenen Schwefel wirken NaOH oder schwefelaufnehmende Metalle wie Magnesium und Kalzium weder allein, noch bei Gegenwart von Schwermetallen ein. Unter den von Hinrichsen und Kindscher angegebenen Versuchsbedingungen findet ein teilweiser Zerfall oder eine Depolymerisation des vulkanisierten Kautschuks unter Bildung acetonlöslicher Stoffe statt. Dieser Zerfall beruht aber ausschließlich auf einer Wärmewirkung allein und auf einer chemischen Reaktion zwischen dem Vulkanisationsschwefel und dem Alkali, denn der an Kautschuk gebundene Schwefel bleibt trotz der Gegenwart von viel überschüssigem NaOH bei den acetonlöslichen Stoffen. Ditmar.

D. Spence und J. Young, „Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung des Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk mit besonderer Berücksichtigung der elektrolytischen Oxydation" (Journ. Indust. Engin. Chem. 4, 412—417).

Die Verfasser studierten das Verhältnis der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk zueinander. Nach ihnen ist die einfachste und genaueste Methode die elektrolytische Oxydation, wenn sie mit dem Prozeß der volumetrischen Schwefelsäurebestimmung mit Bariumchromat oder Benzidin verbunden wird. Nach Spence und Young ist das Verfahren gleichzeitig für 6 Proben folgendes: Etwa 0,1 g der Proben werden in ein Jenaer Becherglas von 200 ccm Inhalt gebracht, mit konzentrierter HNO_3 (Dichte 1,4) bedeckt, es wird auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, bis die Reaktion beginnt, dann das Becherglas vom Wasserbad weggenommen, eventuell mit Wasser gekühlt. Ist die Lösung vollendet (nach 2—3 Min.), so spült man das bedeckende Uhrglas mit 30 ccm rauchender HNO_3 (Dichte 1,5) ab und schickt zwischen Platinelektroden einen Strom von 2 Ampere und 4—8 Volt durch die Lösung. Bei weichem Gummi von hohem Kautschukgehalt dauert die Analyse 2—3 Stunden, bei Hartgummi mit niedrigem Kautschukgehalt ½—1 Stunde. Die Elektroden werden mit Wasser gewaschen, dann wird 1 g reines Na_2CO_3 zugefügt, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene abgedampft, der Rückstand wird mit konzentrierter HCl angefeuchtet, nochmals zur Trockene abgedampft, und dann salpetersäure- und chlorfrei sein, wird in Wasser gelöst, eventuell filtriert und die Lösung wie üblich mit $BaCl_2$ behandelt.

F. Ditmar.

Ed. Marckwald und Fr. Frank, Untersuchungen an Kautschuken.

Aus Kamerun gingen eine große Anzahl von Proben ein. Zunächst wurden für die Landeskulturanstalt 6 Proben untersucht, welche vergleichsweise nach verschiedenen Verfahren mit verschiedenen Koagulationsmitteln aufbereitet waren. Ein Teil dieser Proben erwies sich als mittlere bis gute Kickxiaqualität, welche bei zweistündiger Vulkanisation Platten ergab, aus denen ausgestanzte Normalringe erst bei einer Dehnung um über 900 pCt. zum Bruch gingen und hierbei eine Bruchlast bis 36,3 Kilo erforderten. Die besten Werte von diesen 6 Vergleichsprodukten ergab die Probe, welche mit Tannin aufbereitet war, ihr etwa gleichwertig war die Probe, welche bei Gegenwart von Kaisilin mit Tannin aufbereitet worden war und die dann folgende Qualität war mit Formalin abgeschieden. Auf die Einzelheiten der Koagulationsverfahren kann an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Tanin hat sich auch sonst vielfach für die Aufbereitung des Kickxiakautschuk eingeführt, und es ist auch als ein zuverlässiges Mittel anzusprechen, nur soll ausdrücklich hervorgehoben werden, daß das Tanin sich nicht für die Aufbereitung des Blattkautschuks ganz allgemein ohne weiteres eignet. Vielmehr zeigt es sich auch hier wieder, daß andere Lagen andere Koagulationsmittel gebrauchen, außerdem wird relativ viel Tanin zur Aufbereitung gebraucht. 9 weitere Proben gingen von der Kamerun Kautschuk Co. ein, die wurde im Verfolg einer Korrespondenz mit uns nach verschiedenen Arbeitsweisen dargestellt. Alle diese 9 Proben waren von guter Beschaffenheit und ergaben durchaus gute Kautschukwaren bei der Verarbeitung. Als Koagulationsmittel wurde vergleichsweise gebraucht Formol (heiß), der Saft der wilden Zitrone (heiß), basisches Salz, Bariumphosphat und Zitronensäure (heiß), Formalin (heiß), Formol kalt, Formol kalt in anderer Konzentration, Formalin Doppeltopfverfahren und Formalin kalt. Bei dem warmen Verfahren wurde stets nach den Angaben von Franz-Marckwald so gearbeitet, daß im kleinststarken Strahl die mit dem Koagulationsmittel versetzte Milch in einen großen Ueberschuß von stark siedendem Wasser eingegossen wurde. Die Koagulationen gingen fast in jedem Falle schnell vor sich und die hergesandten Proben waren demnach, wie dies bereits oben gesagt ist, von durchgehends guten äußeren Eigenschaften. Bei der Verarbeitung ergab sich als beste Probe diejenige, welche mit dem Saft der wilden Zitrone nach dem warmen Verfahren hergestellt war. Ihr annähernd gleichartig ist das Produkt, welches mit basischem Salz hergestellt wurde und in der Festigkeit überlegen, in der Elastizität etwas geringwertiger ist das mit Formalin heiß dargestellte Produkt. Daran kommt etwa gleichwertig Formol heiß und das mit Formalinkaltprobe nach dem Doppeltopfverfahren mit Formalin. Annähernd diesen letzteren gleichartig ist wieder die Probe mit Formalin kalt und die anderen Proben sind dann etwas geringwertiger. Eine solche Vergleichsarbeit gibt für die Erprobung eines geeigneten Aufbereitungsverfahrens einen guten Aufschluß und wird es sich empfehlen, an mehreren anderen Stellen derartige Arbeiten vorzunehmen. In einigen Pflanzungen ist dies bereits geschehen. Ein detaillierter Bericht ist gleichfalls im Archiv des Kolonialwirtschaftlichen Komitees niedergelegt. Aus Kamerun ging weiter eine mit Tanin koagulierte sauber aufbereitete Probe ein, welche eine gute Mittelqualität der Aufbereitungsweise entsprechend darstellt. Von anderer Seite ging eine Probe nach dem gleichen Verfahren kalt aufbereitet ein, welche gleichfalls etwa denselben Wert zeigt. Aus einer anderen Pflanzung gingen ohne genaue Angabe der Aufbereitungsweise, jedoch mit der Wahrscheinlichkeit, daß als Kalk- oder Magnesiamilch zur Aufbereitung verwandt sei, 4 Proben ein, welche sich trotz einer verhältnismäßig wenig guten Aussehens als durchaus erstklassige Kickxiakautschuke erwiesen.

(Aus dem Bericht der „Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien".)

Bücher-Besprechungen

Die Weberei. Von Professor Ernst Gräbner. Mit 704 Abbildungen. Preis gebunden 7,50 Mk. (Leipzig 1912, Dr. Max Jänecke Verlagsbuchhandlung.)

Die Herstellung der verschiedensten Textilerzeugnisse geschieht heute in der Regel durch Maschinenarbeitern, nur in einzelnen Fällen findet man noch die Handweberei im Hausbetriebe vor. Durch den Maschinenbetrieb wird die Produktion erhöht, die Verkaufspreise sinken und die wesentlich gesteigerte Produktion zwingt zum Aufsuchen neuer Absatzgebiete. Die dadurch entstehende scharfe Konkurrenz, wie auch die wechselnden Ansprüche und der verfeinerte Geschmack spornen dazu an, die Leistungsfähigkeit fortgesetzt zu erhöhen, wodurch ein Spezialisieren der Betriebe stattfindet. Nicht nur der Fabrikant, sondern auch die höheren und niederen Beamten bis zum letzten Arbeiter herab werden Spezialisten. Er ihre Tätigkeit aber erst dann erfolgreich gestalten können, wenn sie über gute allgemeine Textilkenntnisse verfügen. Nur ein gutes Ineinandergreifen aller Faktoren gewährleistet den Erfolg, der nur dort auf die Dauer möglich ist, wo Fabrikant und Angestellte eine gute textile Allgemeinbildung haben. Diese zu vermitteln ist der Zweck vorliegenden Werkes aus dessen reichem Inhalt nur das Wichtigste hervorgehoben werden kann. Der erste Teil befaßt sich mit den Textilrohstoffen. Er beginnt mit den mineralischen Rohstoffen, Asbest, Glas und Metalle, behandelt dann die pflanzlichen Rohstoffe (Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Nessel, Kokosfaser, Stroh, Holz, Kautschuk, Torf usw.) und geht dann über zu den tierischen Rohstoffen. Dieser Teil befaßt sich mit den Eigenschaften und der Behandlung der Wolle für die Streichgarn- und Kammgarnspinnerei, unterrichtet uns weiter über die Kunstwollgarne, ferner über die Seiden, Kunstseiden und Zwirngarne und den Unterscheidungsmerkmalen der vielen verschiedenen Garnsorten. Der zweite Teil gibt Auskunft über die verschiedenartigen Numerierungen der Garne, bringt ferner die in der Fabrikation am meisten zur Verwendung kommenden Berechnungen für den Materialbedarf an Ketten und Schuß und die Berechnungen für die Herstellung der Gewebe. Der dritte Teil behandelt die Bindungslehre (Bindungsstudium). Zunächst werden die Unterscheidungsmerkmale der Textilerzeugnisse besprochen, dem allgemeine Ausführungen über die Bindungslehre der Webwaren folgen. Daran schließen sich ausführliche Kapitel über die Grundbindungen (Leinwandbindungen, Köperbindungen, Atlasbindungen) abgeleitete Bindungen (Ripsbindung, Würfelbindung usw., Atlasbindung), das Neuartigste der Köperbindungen, durchbrochene Köperbindungsarten, aneinandergelegte oder zusammengesetzte schachbrettartige geschmückt oder Rautenbindungen, schattierende Bindungen, ferner über Musterungen durch verschiedenfarbiges Material, über die Garndrehung und deren Einfluß auf das Aussehen der Gewebe, den Einstellung und die Hohlschußbindungen. Ein weiterer reichhaltiger Abschnitt befaßt sich mit den Bindungen mit mehr als einer Ketten- oder Schußserie, aus dem wir nur folgende Abteilungen hervorheben wollen: Doppelschußbindungen mit fester Verbindung derselben mit Steppfäden, drei- und mehrfache Gewebe in fester Verbindung, dieselben als Warenwechsel, Bindungen für kaschierte und drosselierte Gewebe, damastähnliche Gewebe, Unterrippen, Damastgewebe, Bindungen für Samt- und Plüschgewebe, Doppelsamt und Doppelplüsch, Moquette- und Teppichbindungen, doppelt gewebte Moquetten, Erläuterungstabellen für Doppelmoquetten, Schaftdoppelmoquetten, Axminster- und Smyrnateppiche, Gaze- oder Dreherbindung, Jacquard- oder Schaftdreherbindungen, Häkelstabmuster, Schlagen der Jacquardkarten, Kartenschlag bis die Hedgar-Schaftmaschinen. Im vierten Teil werden die für die Vorbereitung der Ketten- und Schußgarne vorzunehmenden Arbeiten, Spulen mit Treiben der Kettengarne, Schweren, Leimen oder Schlichten der Ketten, Aufbäumen der Ketten und das Spulen der Schußgarne beschrieben. Der fünfte Teil behandelt das Weben selbst und die Vorbereitungen dazu. Erwähnt seien nur die Abschnitte über das Einziehen oder Andrehen der fädigen Anknoten und Ablassen der Kette, Bewegung der Kettenfäden bei Schaft- und Jacquardwebstühlen,

Eintragen und Anschlagen des Schusses, Wechseln des Schützen, Aufwickeln der fertigen Ware, Breithalten der Ware, Herstellung von Broschiergeweben, ferner der Antrieb des mechanischen Webstuhles, Webstühle mit automatischem Schützen- und Spulenauswechselung, Kettenfadenwächter mit Lamellen, Kettenfadenwächter (elektrisch). Die klar und sehr gut wiedergegebenen Abbildungen erleichtern das Verständnis des Textes und ein sehr reichhaltiges alphabetisches Sachregister ermöglicht ein rasches Auffinden einzelner Textstellen, so daß das Buch auch als Nachschlagewerk für die Praxis hervorragend geeignet ist. Zu den Vorzügen des Inhaltes gesellen sich eine gute Ausstattung und ein mäßiger Preis, so daß das Buch allen bestens empfohlen werden kann.

Materialienkunde der Textilindustrie. Die Rohmaterialien und deren Veredelung im Grundriss. Von **Bernard Koslik**, Professor an der k. k. Fachschule für Textilindustrie in Wien. Mit 32 Textfiguren. — Verlag von Alfred Hölder in Wien. 1912. — Preis Mk. 1.20.

Verfasser gibt zunächst einen ganz gedrängten Ueberblick über die von der Natur gelieferten pflanzlichen, tierischen und mineralischen Rohstoffe, ferner (ebenfalls ganz kurz) über die künstlichen Faserstoffe und wendet sich dann dem Veredelungsverfahren der Materialien zu. Den Schluß des deutlichen und übersichtlichen Büchleins bildet eine Anleitung zur Untersuchung und Erkennung der verschiedenen Spinnereiprodukte. -ds.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent Nr. 252 [illegible] vom 29. IV. 1912. „Société Anonyme Fabriques de Produits de Chimie Fine Rhodanique [illegible] in Vevey (Schweiz). Verfahren, um den Geruch [illegible] mit seinen Erhitzen zu verhindern. Man gibt dem Holzöl Naphthensäuren bei. K.

D. R.-Patent Nr. 253 960 vom 21. II. 1911. Dr. Francesco Rompoli in Genua. Zelluloidlösung in Azeton als Klebemittel für lederige und poröse Stoffe. Die Anwendung einer Lösung von Zelluloid in seinen verschiedenen Lösungsmitteln als Klebstoff insbesondere für lederige oder poröse Stoffe wie Gewebe, Leder usw. ist schon bekannt. Die auf diese Weise vereinigten Ränder sind jedoch [illegible] und für solche Gegenstände nicht gut brauchbar, die sehr biegsam und geschmeidig sein müssen, wie z. B. die verschiedenen Bekleidungsgegenstände. Ein anderer Nachteil der Zelluloidlösungen besteht in der außerordentlichen Erschwerung des Klebverfahrens wegen der übermäßig raschen Trocknung des Klebmittels. Um diese erheblichen Uebelstände zu beseitigen, wird gemäß der Erfindung einer Zelluloidlösung in Azeton im Verhältnis von etwa 10 Prozent Zelluloid oder mehr ungefähr 3 Prozent eines besonderen Substanz zugesetzt, die in folgender Weise erhalten wird. In 100 l Azeton werden ungefähr 20 kg dunkler oder heller Gummilack (Schellack) eingetragen und das Gemisch wird innerhalb zweier Tage sechs- oder siebenmal bei einer Temperatur von etwa 10° bewegt. Die dekantierte Flüssigkeit ist eine Lösung einer besonderen Substanz, deren Eigenschaften bisher noch niemals beschrieben worden sind, und die sich in der gewonnenen Flüssigkeit im Verhältnis von ungefähr 3 Prozent befindet. Die erwähnte Substanz hat große Klebekraft und Schmiegsamkeit und Eigenschaften, die von denen des Gummilackes, aus dem sie hergestellt ist, wesentlich verschieden sind. Dieser Lösung wird das Zelluloid in den oben erwähnten Verhältnissen hinzugefügt, und man erhält so ein Klebmittel, das die Stoffe und das Leder vollkommen zusammenzukleben vermag und die Ausführung von Verbindungen mit der größten Leichtigkeit gestattet, da sein Austrocknen nicht so außerordentlich rasch erfolgt, während die erhaltenen Verbindungen sehr schmiegsam sind. Mittels dieses Klebstoffes ist es möglich, Textilerzeugnisse herzustellen, die der dauernden Wirkung der Feuchtigkeit oder des Wassers vollkommen widerstehen, ferner Lederschuhe ohne Naht u. dgl. herzustellen. K.

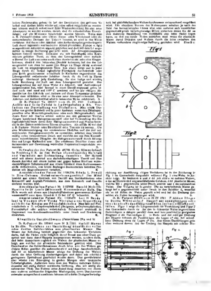
D. R.-Patent Nr. 251 213 vom 8. III. 1912. Dr.-Ing. Ernst [illegible] in [illegible]. Verfahren zur Konservierung von Hölzern. Das Verfahren besteht in einer aufeinanderfolgenden Imprägnierung der Hölzer mit einer Lösung der Kristallsalze von Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthrazen usw.) oder Gemischen derselben und einer Lösung von Metallfluoriden. Die Ausführung der Imprägnation selbst erfolgt zweckmäßig im geschlossenen Zylinder nach einer der üblichen Imprägnierungsmethoden, wobei sowohl nasse wie trockene Hölzer gleich gut verwendet werden können. Als vorteilhaft hat sich folgendes Verfahren erwiesen: Die nassen oder trockenen Hölzer werden in den Imprägnierzylinder eingefahren und dieser nach erfolgtem Schließen zunächst ½ Stunde evakuiert. Dann wird der Zylinder mit einer 70 bis 80° heißen 5- bis 10prozentigen Lösung von naphthalinsulfosaurem Kalzium gefüllt und letztere unter einem Druck von 6 bis 7 Atmosphären während einer Stunde ins Holz eingepreßt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Druck aufgehoben und die Flüssigkeit abgelassen. Je nach der verwendeten Holzart und der Menge der aufzunehmenden Imprägnierflüssigkeit kann nun ein viertelstündiges Evakuieren erfolgen. Hierauf wird eine ebenfalls heiße 5- bis 7prozentige Fluornatrium-lösung in den Kessel gebracht und ebenso lange und unter dem gleichen Druck in das Holz eingepreßt. Nach Ablassen der Lauge kann nach Bedarf noch 10 bis 15 Minuten evakuiert werden. Der Kessel wird dann entleert und mit neuem Material beschickt. Die imprägnierten Hölzer werden hierauf getrocknet. Die Imprägnierung kann auch in umgekehrter Reihenfolge und in der Kälte vorgenommen werden. In geeigneten Fällen kann auch eine Tränkung der Hölzer durch aufeinanderfolgendes Kochen in offenen Gefäßen erfolgen. Um jedoch zu erreichen, daß die Umsetzung in Kalziumfluorid nicht nur in den obersten Schichten des Holzes vor sich geht, sondern auch bis tief ins Innere sich erstreckt, ist vorzugsweise die Anwendung von Druck erforderlich. K.

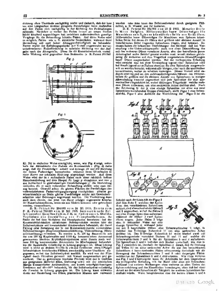
D. R.-Patent Nr. 254 385 vom 26. I. 1909. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von azetonlöslicher Azetylzellulose. Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich azetonlösliche Azetylzellulosen — insbesondere beim Erwärmen — mit Leichtigkeit in Gemischen solcher Flüssigkeiten lösen, welche einzeln unter normalen Bedingungen kein oder kaum ein Lösungsvermögen besitzen. Und zwar handelt es sich hierbei nicht etwa um die bereits bei den Zelluloseazetaten bekannte Erscheinung, daß sich diese Triazetylzellulosen in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Chloroform oder Azetylentetrachlorid leichter lösen, wenn man einige Prozente Alkohol hinzufügt und aber bei Zusatz größerer Mengen Alkohols nicht mehr eine Lösung, sondern eine Fällung bewirkt, sondern um ein völlig entgegengesetztes Verhalten. Während nämlich azetonlösliche Azetylzellulose in Alkohol weder in der Kälte noch in der Wärme, ebensowenig in Benzol in der Kälte oder in der Wärme löslich ist, während der Zusatz von einigen Prozent Alkohol zum Benzol das Lösungsvermögen in keiner Weise vermehrt, löst sich azetonlösliche Azetylzellulose in einem Gemisch aus Alkohol und Benzol beim gelinden Anwärmen spielend auf. Es entsteht eine vollkommen klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten die Azetylzellulose in verfilzten Nadeln wieder abscheidet, so daß es gelingt, auf diese Weise das Azetat zu reinigen und von allen unveränderten Zellulosetriazetaten oder gleichzeitig gebildeten anderen Azetylierungsstufen zu befreien. Typisch für alle Lösungen ist, daß sie in der Wärme vollkommen klare, leicht fließende und leicht durch Streichen, Gießen oder Tauchen zu verarbeitende Flüssigkeiten bilden, deren Viskosität und Erstarrungspunkt bezw. Trocknungsgeschwindigkeit durch Zusatz oder gleichzeitige Anwendung von eigentlichen Lösungsmitteln des betreffenden Azetylzelluloses in mannigfacher Weise variiert werden können. Beispiel: 2 kg azetonlösliche Azetylzellulose werden in einer Mischung von 10 kg Alkohol und 10 kg Benzol suspendiert. Das Gemisch, welches in der Kälte unverändert bleibt, wird im Wasserbade auf 70° erwärmt, wobei die Azetylzellulose vollkommen in Lösung geht. Die dünnflüssige Lösung wird durch Filtration gereinigt und erkalten gelassen. Die Azetylzellulose scheidet sich alsdann in Form von langen, verfilzten Nadeln wieder aus. K.

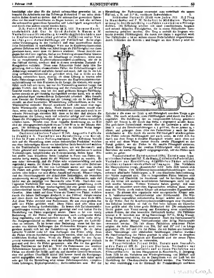
D. R.-Patent Nr. 251 [illegible] vom 13. I. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von 1.3-Dimethylbutadien-1.3 und 1-Dimethylbutadien-2-methylbutadien. 3-Oxybutyldimethylamin und 3-Methyl-3-oxybutyldimethylamin werden mit Schwefelsäure erhitzt. Es wird z. B. 1 Teil 3-Methyl-3-oxybutyldimethylamin mit 4 10 Teilen 50%iger Schwefelsäure [illegible] Stunden lang im Autoklaven auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Natronlauge übersättigt und die ungesättigte Base mit Wasserdampf abdestilliert. In bekannter Weise methyliert und nach dem Trocknen über Aetzkali durch Destillation gereinigt. Leichter und schneller erfolgt die Wasserabspaltung aus der Oxybase durch konzentrierte Schwefelsäure. Die Basen sollen zur Darstellung von Erythren und Isopren Verwendung finden. S.

D. R.-Patent Nr. 251 [illegible] vom 13. X. 1910. H. V. Walker in Newark, V. St. A. Verfahren zur Darstellung von als Lösungsmittel verwendbaren Alkylenoxyden. Das Verfahren besteht darin, daß man chlorfreie unterchlorige Säure auf Gasnaphtha oder ähnliche stark olefinhaltige Kohlenwasserstoffe einwirken läßt und die gebildeten Chlorhydrine mit Salzsäure abspaltenden Mitteln behandelt, indem man sie beispielsweise mit einem Aetzalkali oder Erdalkali wie Natronlauge oder gelöschtem Kalk destilliert. Das Gemisch der so erhaltenen Olefinoxyde besitzt verschiedene wesentliche Vorteile. Man kann bei Anwendung des Gemisches den Schießbaumwolle in durchsichtigen Streifen oder Blättern erhalten, wie sie bisher nur unter Anwendung von Amylazetat als Lösungsmittel technisch erreichbar waren. Das Lösungsmittel kann ferner angewendet werden für Rohgummi, Asphalt, verschiedene Lackgummiarten, ferner für Gele, z. B. gelöschtes Leinöl. S.

D. R.-Patent Nr. 251 [illegible] vom 22. II. 1912. Dr. Th. Chandelon in [illegible], Belg. Verfahren zur Wiedergewinnung in der Luft enthaltener Alkohol- und Aetherdämpfe. Es ist gefunden worden, daß die Chlor-, Brom- und Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und aromatischen Reihe von einem Siedepunkt von über 100° C. dazu benutzt werden können, um die Luft aus den Alkohol- und Aetherdämpfen mit diesen gesättigt ist, zu befreien. Diese Körper besitzen ein ganz erhebliches Absorptionsvermögen für Alkohol und Aether und geben diese nur langsam und schwer an den Luftstrom ab, der durchstreicht. Infolge ihrer schwachen Dampfspannung werden sie von dem durchstreichenden Luftstrom nicht oder fast nicht mitgerissen, und infolge ihres











Führungsleisten 6 verschiebbar gelagert, dessen zwickelige ringsegmentförmige Aussparung 7 sich bei dem Arbeitsvorgang gegen die äußere Seite des Biegungsteils legt und 8 eve entsprechend formt. An beiden Seiten ist der Schieber mit zwei über 1 über Ende des Bandes zu abfedernden Nuten versehen, während das andere Band ebenfalls geeignet Führungsteile 4 trägt, die in die Nuten eingreifen und damit den Schieber bewegen, sobald beide Bänder einander genähert werden. Nach dem Einlegen des Werkstücks werden die Bänder zusammengeklappt, so daß die Stifte 9 in die zugehörigen Nuten eingreifen. Hierauf hängt man das Ganze in ein Heißwasserbad oder dergleichen. Dort erweicht das Zelluloid und wird durch das Gewicht des Schiebers 1 geformt. H.

D. R. Patent Nr. 254 [illegible] vom 20. V. 1911. Heinrich Carl in Berlin und Carl Louis Ehlert in Dresden. Verfahren zum Erhärten von Wachstuch für Buchbinderzwecke. Man verwendet als Gemisch aus Zelluloid, Harzstoffen, Kampfer und Alkohol sowie eventuell einem die Biegsamkeit erhöhenden Stoff wie Rizinusöl. K.

D. R. Patent Nr. 254 [illegible] vom 13. I. 1911. Dr. G. Ditmar in Berlin. Verfahren zur Konservierung und Verhütung der Milchsäfte kautschukliefernder Pflanzen. Das Verfahren beruht in der Anwendung der reduzierend wirkenden Sauerstoffverbindungen des Schwefels oder deren Salzen. Als am vorzüglichsten geeignet hat sich das Natriumhydrosulfit erwiesen. Es ist, wie sich bei Kautschuk gezeigt hat, bei Koagulationsmittel als solches. Andererseits verhindert es aber sowohl die natürlich eintretende Koagulation, auch die künstlich eingeleitete. Das Verfahren wird so ausgeführt, daß der frische Kautschuksaft eine gewisse Menge von z. B. Natriumhydrosulfitpulver (etwa 4 g pro Liter haben sich als genügend erwiesen) zugesetzt werden. Eine Koagulation infolge des Zusatzes tritt nicht sofort ein. Jeder Kautschukpart derselben wird von der Lösung der hydroschwefligen Säure sowie ihren Salzen umspült und durch deren Reduktionswirkung der Oxydation entzogen. Derartige Lösungen behalten im Gegensatz zu anderen ihre weiße Farbe, sie können zum Absetzen längere Zeit aufbewahrt werden. Zersetzungen treten nicht ein. Für die Fällung kann einer der üblichen bekannten und bewährten Mittel, z. B. Essigsäure, verwendet werden. Der gefällte Kautschuk ist rein hell und auch der Oxydation wenig ausgesetzt. Anwendbar ist das Natriumhydrosulfit oder dergleichen selbstverständlich bei allen Gummiarten (Kautschuk, Balata, Guttapercha), die sonst am Latex ergeben. Ebenso dürfte dasselbe auch mit anderen bekannten Konservierungsmitteln kombiniert werden. Derartig gewonnener Kautschuk ist von ausgezeichneter Qualität sowohl was Farbe, Aussehen als wertvolle Eigenschaften betrifft. K.

D. R. Patent Nr. 254 [illegible] vom 1. IX. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produkts. Im Journal für praktische Chemie Band 64 Seite 109/110 hat Kondakow ein durch Autopolymerisation des β,γ-Dimethylerythrens erhaltenes Polymerisationsprodukt beschrieben. Es wurde nun gefunden, daß sich die Polymerisation des β,γ-Dimethylerythrens zu dem von Kondakow beschriebenen Produkt dadurch wesentlich beschleunigen läßt, daß man die Reaktion unter Zusatz dieses Produktes ausführt. Das Produkt kann durch Behandeln mit alkalischen Mitteln oder durch Vulkanisieren in technisch wertvolle, als Kautschuk- oder Guttaperchaersatz dienende Produkte übergeführt werden. Beispiel: 100 Teile weißen Kondakowschen Produkts werden mit 300 Teilen von frisch destilliertem β,γ-Dimethylerythren übergossen, das Gefäß verschlossen und vor Licht geschützt stehen gelassen. Nach 4 bis 5 Wochen ist der Kohlenwasserstoff quantitativ in das weiße Kondakowsche Produkt übergegangen. K.

D. R. Patent Nr. 254 548 vom 13. XII. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus Isopren und Homologen. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß es eine große Anzahl von organischen Substanzen gibt, die gegen alle Voraussicht imstande sind, die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zu Kautschuksubstanzen derart anzuregen und zu beschleunigen, daß es sogar gelingt diese Umwandlung in der Kälte herbeizuführen. Zu diesen Substanzen gehören z. B. die Eiweißstoffe, Albumosen, Stärke, Harnstoff, Glyzerin und andere. Wenn man z. B. Isopren mit etwa 1 Prozent Harnstoff versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt, so beobachtet man, daß nach einiger Zeit der Kohlenwasserstoff sich glatt in Kautschuk umgewandelt hat, während ein unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Harnstoff, aufbewahrtes Isopren noch ganz unverändert geblieben ist. Welche Substanzen außer den speziell erwähnten noch weiterhin als Ausgangsstoffe in Betracht kommen, ist Sache handwerksmäßigen Ausprobierens. Beispiel 1. 100 Teile durch starke Abkühlung kondensierten Butadiens werden mit 1 bis 2 Teilen Weizenstärke versetzt und im geschlossenen Apparat einige Monate sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit stellt sich der Inhalt des Reaktionsgefäßes als eine weiße, feste Masse dar. Der so gewonnene Butadienkautschuk läßt sich auf der Walze zu einem hervorragend schönen weißen Fell verarbeiten. Beispiel 2. 500 Teile Isopren werden mit 5—10 Teilen fein gepulvertem Harnstoff versetzt; nach mehrmonatlichem Stehen resultiert eine weiße, elastische Substanz, die sich auf der Walze vorzüglich verarbeiten läßt und einen hochwertigen Kautschuk darstellt. Beispiel 3. Ersetzt man das Isopren in Beispiel 1 durch 100 Teile α-Methylbutadien und den Harnstoff durch 5—20 Teile Thioharnstoff, so resultiert der entsprechende isomere Kautschuk. An Stelle der in den Beispielen genannten Butadiene können auch andere homologe oder analoge Butadiene, wie z. B. α-Phenyl-γ-methyl-, αγ-Dimethyl-, β-Propyl-, β-Isobutylbutadien oder ein Butadienderivat von der Formel

$$
\begin{array}{c}
\quad CH \\
CH_2 \quad\quad C - C = CH_2 \\
| \quad\quad\quad | \quad\quad | \\
CH_2 \quad\quad CH_2 \quad CH_3 \\
\quad CH_2
\end{array}
$$

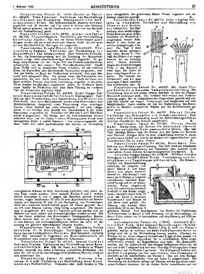
oder andere Butadiene des genannten Typus Verwendung finden. Erwärmt man die Reaktionsmasse, so wird der Prozeß der Polymerisation natürlich erheblich beschleunigt. K.

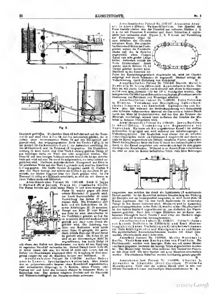
D. R.-Patent Nr. 254 [illegible] vom 26. I. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. (Zus. z. Pat. 250 [illegible] vom 12. September 1909.) Der Milchsaft (Latex) der kautschukliefernden Pflanzen besteht bekanntlich aus einer höchst wässerigen Lösung eines Kolloides (Eiweiß, Peptone), in welcher der Kautschuk in Form von feinen Kügelchen emulgiert ist (vgl. Freundlich, Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide Bd. 4. 1911, 13 u. ff.). Diese Kügelchen befinden sich in ständiger Bewegung, ohne jedoch aneinander zu kleben, da das in Lösung befindliche Kolloid die Rolle eines Schutzkolloides spielt. Aus dieser Emulsion scheidet man den Kautschuk am besten dadurch ab, daß man das in Lösung befindliche Kolloid zum Gerinnen bringt. Die Kautschukkügelchen werden hierdurch des Schutzes durch das umgebende Schutzkolloid beraubt, dessen sonstige aneinander und koaleszieren. Der auf diese Weise erhaltene Kautschuk gibt den besten nach Schotz Kulturkautschuk. Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man ähnliche Verhältnisse wie beim natürlichen Latex auch künstlich schaffen kann, indem man den Kautschuk aus Isopren (Patent 250 690) in Gegenwart von viskosen Flüssigkeiten verschiedenster Natur erzeugt. In dieser viskosen Flüssigkeit emulgiert nämlich der künstliche Kautschuk und kann daraus ebenso wie aus dem natürlichen Latex nach den üblichen Methoden abgeschieden werden. Die technischen Vorteile, die dieses Verfahren bietet, liegen in der physikalischen Natur des so erhaltenen Kautschukproduktes begründet. Das neue Produkt zeigt z. B. große Zähigkeit, Elastizität und geringe Klebrigkeit, so daß seine weitere Aufarbeitung sich wesentlich leichter und günstiger gestaltet. Beispiel: Eine Lösung von 7 g Eieralbumin, Stärke oder Gelatine in 500 g Wasser wird mit 300 ccm Isopren in einem Druckgefäß eingeschlossen und unter Rühren oder Schütteln einige Wochen auf 60° erhitzt. Es entsteht zunächst eine latexartige Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich (wobei das Eieralbumin gerinnt) der Kautschuk in Form einer konsistenten nicht klebrigen Masse abscheidet. K.

D. R. Patent Nr. 254 703 vom 30. IX. 1909. Kautschukgesellschaft Schön & Co. in Hamburg a. Elbe. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus harzhaltigen Rohwaren. Bei der Gewinnung von reinem Kautschuk, Gutta oder Balata aus harzhaltiger Handelsware lassen sich zwecks Abscheidung der Harze usw. an Stelle der bekannten Lösungsmittel mit besonderem Vorteile die sauren Bestandteile der Teere (Buchenholzteer, Steinkohlenteer), wie z. B. Phenol C_6H_5OH, Kresol $C_6H_4CH_3OH$, Naphthol $C_{10}H_7OH$, Kresol $C_6H_3(CH_3)OH \cdot OCH_3$ oder andere hydroxylierte aromatische Benzolabkömmlinge oder Gemische, wie z. B. Kreosot, verwenden. Die Stoffe sind weitaus bessere Lösungsmittel für die Harze des Rohgummis, des Rohgutta usw. als Alkohole und Azeton, denn sie besitzen neben der guten Löslichkeit einer Benzolabkömmlinge die Reaktionswirkung einer Säure lediglich in verstärktem Maße in warmem oder heißem Zustande. Aus diesen besonderen Eigenschaften erklärt sich die hohe Lösungsfähigkeit und Lösungsgeschwindigkeit der Stoffe. Ferner ergibt sich bei diesen Harzlösern die Möglichkeit, unmittelbar nasse Rohware (auch den Milchsaft der Pflanzen) wie sie im Handel vorkommt und die oft bis 70 Prozent Wasser enthält, eventuell nach Abpressung oder Zentrifugierung eines Teiles des Wassergehaltes zu verarbeiten. Beispiel: 3000 kg Jelutong oder Euphorbiagutta, Gutta roh oder eine andere stark harzhaltige Handelsware der Art werden roh oder gewaschen mit 1000 kg o-Kresol und 100 bis 1000 l Wasser je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Rohmaterials zwei Stunden am Rückflußkühler unter beständigem Rühren gekocht. Alsdann wird das Rührwerk stillgesetzt, der Apparat zehn Minuten stehen gelassen, das Wasser und Kresol mit ihren Extrakten abgezogen und das ganze Verfahren so oft wiederholt, bis das Gummi den gewünschten Reinheitsgrad zeigt. Der abgehobene reine Kautschuk wird durch Wasserdampf oder Natronlauge vom anhaftenden Kresol befreit und das Lösemittel durch Vakuumdestillation vom Harze getrennt, um wieder benutzt werden zu können. An Stelle von o-Kresol kann man auch m- und p-Kresol oder andere Substitutionsprodukte und höhere Homologe des Phenols verwenden oder auch Gemische dieser Körper, wie sie z. B. im Kreosotöl des Steinkohlen- oder Buchenholzteers sich finden, aus dem die harzigen und kohlenwasserstoffhaltigen Anteile, die, wie Naphthalin, Guanylöle sind, abgeschieden worden sind. K.

D. R.-Patent Nr. 254 [illegible] vom 14. [illegible] 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines neuen







Wirtschaftliche Rundschau.

nicht weniger als drei Milliarden Mark. Der Weltverbrauch an Gummi beträgt jetzt nahezu hunderttausend Tonnen jährlich. Man kann ruhig sagen, das Gummiproblem ist eine der größten wirtschaftlichen Fragen, welche die Welt jemals bewegt haben. Kein anderer Artikel, der durch Kaufmannshand geht, hat in so unglaublich kurzer Zeit einen so rapiden Siegeszug über die ganze Erde genommen. Was wäre unsere ganze moderne Industrie, ja unser ganzes Leben heute ohne den Gummi? Ohne Gummi nicht die modernen Verkehrsmittel vom Zweirad bis zum Automobil, Lastwagen, Aeroplan, Luftschiff; ohne Gummi kein Kabel, kein weltumspannender Gedankenaustausch. Was die Zukunft hier bringen wird, ist unsicher, aber [illegible]. Hunderttausende knüpfen ihre [illegible] Hoffnungen daran, andere Hunderttausende zittern vor der Entscheidung, die [illegible] in der allernächsten Zeit fallen wird und muß. Wer wird der Sieger bleiben in dem Konkurrenzkampfe, der Kautschukgummi, der [illegible] und der Plantagengummi, der durch englisches Kapital in Indien, Ceylon, Borneo, in den Malayenstaaten, in Sumatra und Borneo gebaut und erzeugt wird, oder der künstliche Gummi, dieses neueste Wunder der chemischen Industrie, an dessen maschinellen Herstellung im großen in Deutschland bei Friedrich Bayer (Elberfeld) in England, Frankreich und in Belgien mit rastlosem Fleiß und mit atemloser Spannung gearbeitet wird? Einstweilen scheint das alte indianische Waldprodukt, der Kautschukgummi, auf allen Linien gesiegt zu haben, und die eben geschlossene große Gummiausstellung in New York, die eine Industrieschau über dieses wundervollen wichtigen Artikel darstellte, hat dem brasilianischen Erzeugnis, dem gewonnenen Saft der Hevea brasiliensis, den ersten Preis zuerkannt. Brasilien jubelt und hofft auf die Wiederkehr goldener Tage, wie vor zwei Jahren, wo das Kilo Rohgummi bis 15 Milreis (etwa 20 Mark) gehandelt ward und von einem Tag zum andern unermeßliche Vermögen verdient wurden. Es ist doch jedenfalls eine höchst merkwürdige und in ihrer Art einzige Erscheinung, daß eine uralte indianische Hausindustrie, die bei den Amazonasindianern seit unvordenklichen Zeiten zur Herstellung von Schuhen, Kappen, Taschen und anderen kleinen Gebrauchsgegenständen geübt wurde, deren Kenntnis die alte Welt zuerst am Ende des 18. Jahrhunderts durch den französischen Astronomen La Condamine vermittelt wurde, also ganz unfehlbar [illegible], unsere europäische und die nordamerikanische Industrie und den Handel auf einem Maß in der Weise beherrschen dürfte, wie es heute der Fall ist. Wir stolzen Europäer wurden doch noch beim „Wilden“ Gedächtnisse zu wecken, um uns zum Käufer unserer Ware zu erziehen. Beim Gummi ist es umgekehrt gegangen. Der einfältige Wilde hat den schlauen Europäer gelehrt, was man aus der Milch des Gummibaumes machen kann, und man sie gewinnt, wie man sie fest macht und ihr die wunderbaren Eigenschaft der Elastizität bewahrt; der gelehrige Europäer hat die Unterweisung allerdings erst nach zehnfach langer Zeit verstanden und nun auf einmal hat sich die ganze gewaltige europäisch-nordamerikanische Industrie des Gegenstandes bemächtigt und es ist ein unabsehbarer und, wie es den Anschein hat, unerschöpflicher Goldquell für seine Heimat geworden. (Aus den Münchener Neuesten Nachr.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29b. B. 63 475. Herstellung möglichst ammoniakarmer und möglichst doppelseitiger Kupferoxydammoniaklösungen. — E. Berzykowski in Charlottenburg. — 2. XII. 11.

12q. A. 21 701. Herstellung von löslichen schmelzbaren harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — J. W. Aylsworth in East Orange. — 10. II. 11.

39a. C. 20 394 und C. 20 710. Herstellung von Leder- und lederartigen Erzeugnissen. — Chemische Fabrik Stiftung Gesellschaft m. b. H. in Hersfeld. — 21. II. 11 bezw. 22. V. 11.

39b. M. 47 809. Herstellung fester, elastischer und teilweise ohne gefährlicher Massen aus trocknenden oder halbtrocknenden fetten Ölen. — Dr. W. Manasse in Berlin. — 5. V. 12.

39b. C. 21 327. Herstellung von Filmen aus Viskose. — Chemische Fabrik von Heyden A. G. in Dresden. — 2. XI. 11.

39b. D. 24 933. Verfahren zur [illegible] Verwendung von Werkstoffen für die Kunstseide. — [illegible] Werkstätten für Handwerkskunst in Hellerau-Dresden. — 1. IV. 11.

12o. A. 21 107. Darstellung von Zelluloseestern. — Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation in Berlin. — 4. IX. 11.

29b. [illegible] 38 121. Überführung der Oxydationsprodukte des Leinöls in löslichen Form. — Feldmann in Löfed, Forsbuga, Schweden. — 19. IX. 10.

39d. D. 27 042. Erhöhung der Elastizität des aus Lösungen von Alkalizellulose in Ammoniaklösungen gewonnenen Körper. — G. Dlarrar in Zürich. — 30. V. 12.

24d. S. 34 17. Herstellung von Kunstleder. — Dr. [illegible] in Berlin. — 22. II. 12.

39b. F. 34 725. Kunststoffmassen. Zus. zu Anm. 30 932. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen. — 25. V. 12.

39b. L. 34 636. Herstellung plastischer Massen. (Zus. zu Pat. 242 463). — Dr. L. Lilienfeld in Wien. — 20. VI. 12. (11. [illegible] 11).

12o. G. 34 135. Verfahren zur Herstellung von zur Überführung in Kautschuk oder kautschukartigen Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen. (Zusatz zu Patent 235 907). — Dr. K. [illegible] in Elberfeld. — 26. II. 12.

29a. L. 34 126. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines Fadenwesens aus künstlicher Seide. — Paul Girard, Lyon, Frankreich. — 30. II. 12.

39d. M. [illegible] 113. Verfahren zur Herstellung von zur Kunstseide-, Tüll- und Filmerzeugung und zu plastischen Massen geeigneten Lösungen von Zellulose oder [illegible] nahestehenden Derivaten. — Dr. Knorg [illegible] Brüssel. — 13. VI. 12.

39a. P. [illegible] 182. Verfahren zum Abscheiden von [illegible] aus Kautschukmilch. — Fr. Wilhelm Lahl, Dortmund. — 2. VI. 11.

39d. [illegible] 23 [illegible]. Verfahren zur Abscheidung der Kautschukharze der Guttapercha oder Balata und dgl. aus den diese [illegible] Lösungsmitteln. — Dr. Heinrich [illegible], Berlin. — 19. IX. 1[illegible].

8i. [illegible] 20 211. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und ähnlichen Produkten. — Dr. Leon [illegible] Wien. — 13. IV. 12.

36b. [illegible] 31 [illegible]. Verfahren zur Verbesserung der antiseptischen Wirkung von Textilien, [illegible] zur Konservierung von Holz, [illegible]. — [illegible] Fabrik Fürstenberg [illegible] Nachfolger, Fürstenberg a. M. — 27. IX. 11.

38h. C. 25 608. Verfahren zum Verhindern des Auslaugens der in die Holz einverleibten Metallsalze. — Dr. Ludwig Fehr [illegible] und Heinrich [illegible], [illegible]. — 6. XII. 11.

39d. H. 56 163. Verfahren zur Herstellung einer Grundmasse für Tafeln aus Kunststoff. — Hide [illegible] Company Brockton, Mass. V. St. A. — 20. VI. 12.

39b. [illegible] 692. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen. — Dr. [illegible] und [illegible] der Ungarischen Aktiengesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Rugator“, Mondsee. — 25. III. 12.

29a. L. 34 [illegible]. Spinndüse für Kunstseide, bestehend aus künstlichen Seidenfäden, in deren mit Lochungen versehener Kopfplatte Einzeldüsen eingesetzt und befestigt sind. — [illegible] Paris. — 4. V. 1[illegible].

39a. O. [illegible] 28. Vulkanisiergegenstand mit mehreren übereinander angeordneten Zwischenplatten. — Société A. Olier & Cie, Clermont-Ferrand, Frankreich. — 3. IX. 11.

Erteilungen.

22d. 234 734. Herstellung [illegible] Schichten und Überzüge mittels Acetylcellulose. — Dr. A. Eichengrün in Berlin. — 14. IV. 09.

22d. 234 757. Herstellung von Tetrachlorathan. — Dr. O. Sprenger in Bremen. — 19. IX. 11.

39b. 234 888. Darstellung eines als Kautschukersatz verwendbaren Materials. — Farbenfabriken Bayer in Leverkusen. — 16. III. 12.

39b. 234 992. Herstellung [illegible] Massen. — Hans Stein in Düsseldorf. — 30. XI. 11.

39d. 235 129. Herstellung von Kautschuk [illegible] Homologen und Analogen. — Farbenfabriken Bayer in Leverkusen. — 13. III. 12.

39b. 235 786. Kautschukähnliche Produkte. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 27. I. 12.

39b. 235 935. Herstellung [illegible] Massen. — F. Lehmann und J. Stender in Berlin. — 2. VI. 11.

Gebrauchsmuster.

39a. 534 252. Zelluloid und [illegible] Elementverschluß. — Dr. M. Layhow in Berlin. — 7. XI. 12.

39a. 534 271. Ondulier- und Parallelmaschine für Kämme. — E. Mond [illegible] Pforzheim. — 24. XI. 12.

39a. 532 993. Einrichtung zum Gießen von [illegible] Casein. — Dr. F. Thomas in Schmölln. — 11. XI. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Kurt Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Bezirks-Reg.-Baumeister M. Gerabmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chemiker H. Jentgen (Pariser-Posadas), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Kiela (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Winkelmann (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Februar 1913 | [illegible] | 3. Jahrgang Nr. 4

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Stärkeazetat

Von Edward C. Worden, Ph. C., M. A. (Millburn, N. J.)

(Autorisiert [illegible] Hans D[illegible])

Stärkeazetat wurde zuerst 1870 von Schützenberger dargestellt[1]), der bemerkte, daß die Leichtigkeit, mit der Essigsäureanhydrid die Stärke angreift, starken Schwankungen unterworfen ist, je nach dem Aggregatzustande des Stärkekorns und der Reinheit des Anhydrids[2]). Beim Erhitzen einer Mischung von Stärke und Essigsäureanhydrid auf 150° C. quoll die Masse auf und löste sich sodann zu einem hellgefärbten Syrup auf, aus dem bei Zusatz von Wasser sich ein reichlicher, flockiger weißer Niederschlag bildete, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aether, aber leicht löslich in Eisessig; er drehte die Polarisationsebene stark nach rechts[3]). In Wattes Dictionary of Chemistry, 1877, 8, S. 410, Zeile 7 findet sich die Behauptung, daß Eisessig in einer verkitteten Röhre die Stärke in „lösliche Stärke" verwandelt, aber ohne Angabe einer Autorität. L. Schulze veröffentlichte 1883 seine Versuche[4]) über die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärke, wobei man die besten Resultate mit Reisstärke in 10%iger Lösung bei vierstündigem Erhitzen mit 20%iger Essigsäure unter Druck erhielt. Die Stärke wird nahezu vollständig in Dextrin verwandelt, und es bilden sich nur Spuren von Dextrose. Azetylierungsprodukte werden nicht erwähnt. Im Verlauf seiner Untersuchungen, ob die typischen physikalischen Verschiedenheiten von Kartoffelstärke und Getreidestärke in deren Azetylderivaten bestimmt werden könnten, azetylierte A. Michael[5]) diese Stärkearten mit Essigsäureanhydrid und Azetylchlorid und untersuchte die Eigenschaften der so erhaltenen Ester. Er fand, daß die azetylierten Körner unter dem Mikroskop von denen der verwandten Stärken nicht unterschieden werden konnten und von Jod nicht gefärbt wurden. Er konnte weiter nichts feststellen als chemische Unterschiede in den Eigenschaften der beiden azetylierten Stärkearten[6]). Nach Z. Skraup und H. Hönigschmid gibt Stärke[7]) bei schwacher Azetylierung ein Azetylderivat, das nach Verseifung mit Alkali ein Produkt mit den wesentlichen Eigenschaften der löslichen Stärke liefert, d. h. mit Jod blaugefärbt wird und eine alkalische Lösung von weinsteinsaurem Kupfer nicht reduziert. Bei kräftigerer Azetylierung erhält man eine Substanz, welche die Kupferlösung reduziert und von Jod nicht mehr blaugefärbt wird. Es möchte daher scheinen, daß bei kräftiger Azetylierung eine Umwandlung eintritt in jeder Beziehung ähnlich der in hydrolytischen Prozessen beobachteten, nur daß hier diese Umwandlung bei der Zugabe von Essigsäureanhydrid eintritt.[8]) D.



[1]) Ann. Chim. Phys. 1870, (4), 21, 230—261; Auszug Chem. Centr. 1870, II, 661; [illegible] verlorengegangen/unveröffentlicht [illegible] Ann. Chim. Phys. 1871, 160, [illegible]; Auszug Chem. Centr. 1871, (3), 2, 740; Journ. Chem. Soc. 1872, 25, [illegible].

[2]) Wurde Stärke mit dem 2½- bis 3fachen Volumen Essigsäureanhydrid behandelt und enthielt dieses 10 bis 15 pCt. freier Essigsäure, so wurde beobachtet, daß die Stärke bedeutend aufquoll und nur teilweise in Lösung ging, trotzdem sie beim Niederschlagen mit Wasser einen voluminösen weißen Rückstand ergab, der in Alkohol, Aether oder Eisessig unlöslich war, keine Blaufärbung mit Jod ergab und mit Alkalien leicht verseift wurde. Trotzdem der Gehalt an Anhydrid, die Zeitdauer und die Temperatur geändert wurden, konnte man doch keine höheren Derivate als das Triazetat einer C_6-Formel erhalten.

[3]) Bei 0,1 pCt. Konzentration in Essigsäure in einer 100 mm-Röhre betrug in 1 Grad-Beobachtung die Ablenkung 11° was einem Betrag von α_D = 120,8° entspricht.

[4]) Journ. prakt. Chem. 1883, 136, (N. F. vol. 28) 321; Auszug in Chem. Centr. 1884, 15, 71; Jahresb. Chem. 1883, 1366; Journ. Chem. Soc. 1884, 46, 291.

[5]) Am. Chem. Journ. 1883/84, 5, 359—360; Auszug in Journ. Chem. Soc. 1884, 46, 438.

[6]) Zwei Gramm Maisstärke wurden mit fünf Gramm Azetylchlorid 18 Stunden lang bei 10 bis 55° C. erhitzt, die Substanz mit Chloroform extrahiert, die Lösung zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand in heißem Alkohol gelöst und durch Filtrieren mit Knochenkohle geklärt. Beim Abkühlen fiel eine gelbgrünlichweiße Masse aus, um die sich bei mehrmaligem Auflösen in heißem Alkohol und Wiederabkühlen ein amorpher weißer Niederschlag abschied, der bei 148° weich wurde und konstant bei 101—102° C. schmolz. Bei Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Filtrat erhielt man eine Substanz vom Schmelzpunkt 128—179°.

[7]) Ber. 1899, 32, 2112—16; Auszug J. S. C. I. 1899, 18, 981; Chem. Centr. 1899, (4) II, 750; Jahresb. Chem. 1899, 1288; Journ. Chem. Soc. 1899, [illegible], 810.

[8]) Dies zeigt sich in dem Verhalten von Rohrzucker, wenn er als Fang [illegible] und Schwefelsäure azetyliert wird. Bei dieser Herkunft erhält man keine Azetyl-Saccharose, sondern es bilden sich bedeutende Mengen von Penta-Azetyl-Glukose vom Schmelzpunkt 112° in Vermischung mit alkoholunlöslichen Verbindungen.

[9]) Skraup und seine Mitarbeiter C. Geinsperger, E. von Knaffl-Lenz, F. Menter und H. Sirk (Monats. 1908, 29,

Lane[1]) untersuchte die Wirkung eines von Cross, Bevan und Briggs[2]) empfohlenen acetylierenden Mittels und fügte 100 g Essigsäureanhydrid zu einer Lösung von 20 g Zinkchlorid zu 100 g Eisessig, die hiermit behandelte Stärke reagierte aber gar nicht, trotzdem man mit der Zellulose ein Triacetat, mit Dextrose ein Pentaazetat und mit Sukrose ein Oktoazetat erhielt[3]).

F. Pregl[4]) benützte, anstatt gewöhnliche Stärke zu acetylieren, die nach K. Zulkowsky's[5]) Verfahren hergestellte lösliche Stärke, indem eben 100 g Kartoffelstärke auf je 1 kg Glyzerin. Nach Azetylierung durch Essigsäure in der Kälte und bei Gegenwart von ein wenig Schwefelsäure bildete sich ein amorphes Triazetylderivat, das Kupfer- oder Wismutsalze nicht reduzierte und mit Jod nicht blaugefärbt[6]) wurde. Azetylierung mit einem größeren Betrag von Schwefelsäure ergab eine Verbindung von der empirischen Formel

$C_6H_7O_2(C_2H_3COO)_3$, die in Alkohol löslich war und alkoholische Kupferlösungen reduzierte. Hydrolyse lieferte dagegen ein Dextrin, das von Jod rot gefärbt wurde und mit keinem früher beschriebenen Dextrin identifiziert werden konnte[1]). Anstatt Essigsäure mit Chlorwasserstoff gesättigt, verwendete Klaunenbach[2]) Dichloressigsäure, indem er einen Teil Reisstärke mit zwei [illegible] Dichloressigsäure unter einem Rückflußkühler so lange erhitzt, bis keine Färbung mit Jod mehr zu beobachten ist. Die Substanz wird dann in Wasser niedergeschlagen und über Schwefelsäure getrocknet[3]). Cross, Bevan und Traquair fanden[4]), daß die Größe der Einwirkung von Eisessig auf Stärke bei 100 bis 105° C. proportional der Erhitzungsdauer und dem Verhältnis zwischen Säure und Kohlenhydrat ist. Die Azetatverbindungen aus den ersten Stadien der Azetylierung sind unlöslich in Wasser, während die in den späteren Stadien gebildeten löslich sind. Sie fanden noch, daß die Einwirkung von Eisessig auf Zellulose ähnlich der auf Stärke war. Traquair fand[5]), daß Essigsäure allein sogar nach zwei Tagen nicht auf Stärke einwirkt, während bei Siedetemperatur (etwa 140° C.) eine geringe Azetylierung eintritt, und nach achtstündiger Dauer nur 2,8 pCt. Essigsäure mit der Stärke in Verbindung getreten waren. Dies ist bedeutsam in Berücksichtigung der Tatsache, daß Stärke mit Eisessig bei 120° C. behandelt eine viel ausgedehntere Azetylierung zeigt: denn eine achtstündige Behandlung gibt eine Substanz von 10 pCt. Gehalt an Essigsäure, was einem Monoazetat einer C_{12}-Formel entspricht. Längere Behandlung von Stärke mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid bei 90° gab folgende Resultate:

Nach einer Zeitdauer von	Durch Verseifung gewonnene Essigsäure in Prozenten der trockenen Substanz
15 Stunden	12,1 Prozent
24 "	26,2 "
40 "	36,5 "
74 "	46,8 "

1819—71; Auszug in J. C. S. 1906, 90, 67; Jahresb. Chem., 1905/6, II, 929) fanden: Wenn lösliche Stärke in ihrem zehnfachen Gewicht an Essigsäureanhydrid, das mit Chlorwasserstoff bei —20° C. gesättigt ist, suspendiert wird, so erhält man nach [illegible] Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur als Hauptverbindung das Chloressigsäure-Acetyl-Erythrodextrin, während nach zweiwöchentlichem Stehen eine amorphe Masse von der Zusammensetzung [illegible] Acetyl-Chloro-Maltose und nach vierwöchentlichem Stehen von der Zusammensetzung der Tetraazetyl-Chlordextrose sich ergab. Das Chloressigsäure-Acetyl-Erythrodextrin von der Formel $(C_6H_7O_2)_2 Cl(CH_3COO)_5$ ist löslich in Benzol, unlöslich in Leichtpetroleum und wenn mit Silberazetat behandelt, auch in Eisessig[illegible], und liefert das Ionendextrat von der Formel $(C_6H_7O_2)_2 \cdot C_6H_7O_2 \cdot (CH_3COO)_{[illegible]}$, das bei 17° [illegible] und, mit alkoholischer Kalilauge hydrolysiert, zu Erythrodextrin wird. Schüttelt man lösliche Stärke sieben Stunden lang bei 40° C. mit Essigsäureanhydrid, das mit Chlorwasserstoff bei 0° C. gesättigt wurde, in einer verkitteten Röhre, so erhält man eine Mischung aus Acetyl-Chlorodextraten der Stärke und den Zersetzungsprodukten der letzteren. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad mit Silberazetat in Eisessig entsteht aus dem Acetyl-Chloroderivat das [illegible] Triazetylderivat der löslichen Stärke (Monats., 1901, 22, 1049—1068; Auszug in J. C. S. 1902, 82, 135—136; Chem. Centr. 1402, [illegible] 182) und eine Substanz, welche die Acetylderivate des Zersetzungsproduktes der löslichen Stärke enthält, da bei der Hydrolyse daraus eine Substanz entsteht, die mit Jod eine violette Färbung gibt.

[1]) Chem. Ztg. 1908, 32, 365—366; Auszug in Journ. Chem. Soc. 1908, 94, [illegible]; Bull. Soc. Chim. 1909, [4], 6, 152; Zeit. ang. Chem. 1909, 22, 1327; Chem. Centr. [illegible] 1, 1931; Jahresb. Chem. 1905/08, II, 55.

[2]) Journ. Soc. Dyers Col. 1907, 23, 293.

[3]) Dies entspricht nach der Berechnung der Verfasser, der Stärke, wesentlich auf der obigen Formel, azetyliert bei das Verhältnis von trockener Stärke zum Anhydrid war hierbei 1 : 4.

[4]) Wien. Akad. Ber., 1901, 110, [illegible] 881—908; Monats., 1901, 22, 1049—1068; Auszug in Journ. Chem. Soc. [illegible] 82, [illegible] 135—136; J. S. C. J. 1902, 21, 129; Bull. Soc. Chem. 1902, [3] 28, [illegible]; Chem. Centr. 190[illegible], [illegible]; Jahresb. Chem. 1901, 890.

[5]) Ber. 1890, 23, 1384—1388; Wien. Akad. Ber. 1890, [illegible] II, 201; Journ. Chem. Soc. 1890, 58, 665; Chem. Centr. 1890, (1), II, 613; Jahresb. Chem. 1890, 905. Nach seiner Methode erhitzt man Kartoffelstärke mit Glyzerin eine halbe Stunde bis 190—[illegible] bei Reis- oder Weizenstärke geht die Umwandlung etwas langsamer. Die Lösung läßt man bis 120° C. abkühlen und schüttet sie in [illegible] dessen [illegible] großen Volumen von starkem Alkohol; worauf man den Niederschlag noch mit Alkohol wäscht, [illegible] gereinigt wird, indem man ihn durch Auflösen in warmem Wasser und Fällen mit Alkohol noch weiter reinigt. Die konzentrierte [illegible] Lösung hat [illegible] unlösliche Stärke rein, während mehr verdünnte Lösungen [illegible] mit Barytwasser ausfällen und mit Jod blau färben kann.

[6]) Es [illegible], zersetzt sich bei 275° und zeigte $\alpha_D = +191,2°$ bei 20°. Die Bestimmung des Molekulargewichts zeigte jedoch, daß dieses nicht bis dreimal so groß sein muß, wie nach der empirischen Formel zu erwarten wäre. Das durch Hydrolyse aus dem Acetylderivat gewonnene Produkt war identisch mit löslicher Stärke und hatte $\alpha_D = +191,3°$ bei 20°, während lösliche Stärke $\alpha_D = +191,7°$ hat. Beide besitzen die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$.

[1]) [illegible] 1899, 23, [illegible]—1790; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1898, 74, [illegible]; J. S. C. J. 1899, 18, 1129; azetylierte lösliche Stärke und erhielt das Derivat $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ aus welcher löslicher Stärke mit Natronacetat und Azetylchlorid in verkitteten Röhren erst bei 120° dann bei 110° erhitzte; er erhielt es als weißes amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 170—172°. Das entsprechende Benzoylderivat $C_6H_7O_2(C_7H_5O_2)_3$ schmilzt oberhalb 175° C.

[2]) Folgende Methode liefert eine in Alkohol unlösliche Verbindung: fünf Teile löslicher Stärke werden mit [illegible] ccm Essigsäureanhydrid und 2,5 ccm starker Schwefelsäure geschüttelt, wobei sich die Stärke allmählich löst. Nach 48 Stunden wird die Lösung in Wasser geschüttet, der Niederschlag gut gewaschen und mit Wasser verrieben, [illegible] gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet; der Ertrag war 68 pCt., auf die ursprüngliche Menge Stärke bezogen und die Substanz wurde als frei von Asche und Schwefel befunden. Das Widerspreel in den Methoden [illegible] [illegible] zeigte daß die Stärke der Acetylverbindung nicht oder [illegible] so groß wie nach der empirischen Formel entspräche.

Das in Alkohol lösliche Acetylderivat erhält man durch Mischen von 5 Teilen [illegible] [illegible] Stärke mit 25 ccm Essigsäureanhydrid und dann mit einer frisch hergestellten [illegible] Mischung von 3 ccm Anhydrid und 2 ccm starker Schwefelsäure. Wenn die Temperatur auf [illegible] 80° C. gestiegen ist, wird die Lösung in Wasser geschüttet, der Niederschlag gut gewaschen und an der Luft getrocknet. Ertrag 116 pCt., auf die ursprüngliche Stärke bezogen. Das Produkt wird in einem [illegible] großen Volumen Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, die Lösung gekocht und der Niederschlag [illegible] wieder gelöst und gefällt worauf man ihn langsam [illegible] Tropfen in zwei Sekunden durch eine 50 cm lange Säule von Äther fallen läßt. Diese Acetylverbindung hat eine Ablenkung von $(\alpha)_D = 162°$ [illegible] und ist löslich in Wasser und die Lösung gibt mit Jod eine rote Färbung, während das Acetat nicht zwanglos reagierte. Sie verhält sich wie ein Erythrodextrin, reduziert [illegible] Lösung, und die Reduktion beträgt [illegible] pCt. von der von [illegible].

[3]) Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. 1905, 37, 421—[illegible]; Auszug in [illegible] Journ., 1905, 42, [illegible]; J. S. C. J. 1906, 25, [illegible]; Jahresb. Chem., 1905—1908, II, 931; Chem. Centr. 1905, [illegible] II, 1678.

[4]) [illegible] hergestellt und [illegible] und der Auseinandersetzung des so erhaltenen Dicalciumsalzes [illegible] der Dextrine lieferte mit einem [illegible] Mittel erhalten. Der Anteil des Dextrins an dem Ester wurde durch mit Kalziumhydroxyd und Fällung des Dextrins mit Alkohol bestimmt.

[5]) Chem. Ztg. 1905, 29, [illegible]; Auszug in Chem. Centr. 1905, [2], [illegible] II, 35; Jahresb. Chem. 1905, [illegible] II, [illegible].

[6]) J. S. C. J. 1909, 28, [illegible]; Auszug in Zeitschr. f. ang. Chem. 1909, 22, 2116; Bull. Soc. Chem., 1909, [4] 6, 1152—1153.

Alle hierbei erhaltenen Verbindungen sind unlöslich in Wasser und werden in Alkalien zur Wiedergewinnung der Stärke leicht verseift. Die Stärkekörner erlitten, selbst nach 74 Stunden, nur geringe Veränderungen. Stärkeacetate aus Eisessig sind oft in kaltem Wasser löslich, was sie von den aus Essigsäureanhydrid erhaltenen Produkten unterscheidet und offenbar der hydrolysierenden Wirkung des kleinen Prozentsatzes von Wasser in der trockenen Stärke und dem Eisessig zuzuschreiben ist. Essigsäureanhydrid dagegen würde sich mit dem Wasser zur Bildung von Essigsäure vereinigen. Wie bei der Bildung des analogen Salpetersäureesters, so kann auch hier durch Aenderung des Säuregehaltes, der Zeitdauer und der Temperatur eine Unzahl von Zwischenprodukten erhalten, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht unterscheiden ließen. W. Oechsner de Coninck und A. Raynaud[1]) untersuchten die Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure auf Stärke und Dextrin, und fanden: Wenn gleiche Mengen Stärke oder Dextrin mit steigenden Mengen von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure in derselben Zeitdauer erhitzt werden, so ist der Grad der Hydrolyse proportional der Konzentration der verwendeten Säure; aber der Betrag des hydrolysierten Dextrins ist stets größer als der der hydrolysierten Stärke. Nimmt man dagegen Essigsäure und Ameisensäure als hydrolysierende Mittel, so ist es umgekehrt, obgleich der Grad der Hydrolyse immer noch proportional der Konzentration ist. Es zeigt sich also in der Hydrolyse ein bemerkenswerter Unterschied zwischen mineralischen und organischen Säuren.

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. 1911, 212—15, 244; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1911, 100, 423; Chem. Centr. 1911 (5), 82, II, 851; siehe auch Bull. Acad. Roy. Belg. 1910, 515—17, 586—87; Auszug in Journ. Chem. Soc., 1910, 98, 858.

Klebstoffe und Bindemittel
(außer Leim, Gelatine, Dextrin und Kitten.)

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Konrad-Berlin.

Zweck der folgenden Zeilen ist es, dem Interessentenkreise einen Ueberblick über die in den letzten Jahrzehnten im In- und Auslande durch Patent geschützten Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen und Bindemitteln zu geben. Hierbei ist vorauszuschicken, daß analoge Uebersichten über die Herstellung von Leim, Gelatine und Kitten bereits in den beiden ersten Jahrgängen dieser Zeitschrift gegeben worden sind und ein speziell die Herstellung von Dextrin betreffender Aufsatz sich in Vorbereitung befindet.

Wie die folgende Zusammenstellung erkennen läßt, hat man eine stattliche Reihe von Vorschlägen auf dem derzeitigen Gebiete gemacht und insbesondere hierbei die von der Natur in reicher Fülle zur Verfügung gestellten Rohstoffe wie Stärke, Eiweißstoffe, Moose, See- und andere Pflanzen, Rüben, Früchte, Harze, Kautschuk und Guttapercha auf Klebemittel verarbeitet. Ferner hat man die Sulfitcelluloseablauge, Nitrocellulose, Zelluloid, Zucker und anorganische Stoffe zu dem gleichen Zwecke verwendet.

A) Aus Stärke und Mehlen hergestellte Klebstoffe (außer Dextrin).

Die Mehrzahl aller der hier in Betracht kommenden Verfahren zur Herstellung bedient sich der Stärke bezw. der solche in reichem Maße aufweisenden Mehle. Nochmals sei darauf hingewiesen, daß an dieser Stelle die Herstellung von Dextrin nicht behandelt, sondern die Herstellung dieses heute in erheblichen Mengen zur Verwendung gelangenden Klebstoffes einer späteren Veröffentlichung zu Grunde gelegt werden wird.

Unter den übrigen von der Stärke ausgehenden Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen seien in erster Linie diejenigen genannt, die die Löslichmachung der Stärke anstreben.

Die Kartoffelstärke unterwirft William Robert Lake in London der Einwirkung von Alkalien und alsdann derjenigen von Salzen und eventuell Säuren. Auch setzte er unter Umständen Glyzerin oder ein vegetabilisches Oel zu (britisches Patent Nr. 520/1879).

Siegfried Hersberg in Berlin läßt Kartoffelmehl in warmem angesäuertem Wasser und setzt alsdann ein geeignetes Alkali (Natriumhydroxyd) zu (britisches Patent Nr. 12326/1897). Aehnlich ist das Verfahren von Charles Michael Higgins in Brooklyn (britisches Patent Nr. 9108/1897).

Ferner behandelt Ch. M. Higgins in Brooklyn die Stärke unter Erwärmen mit Schwefelsäure und Borsäure und zwar, bis ein Teil oder das ganze sich verflüssigt hat, worauf man die Erhitzung unterbricht und aus Neutralisation der Säuren und zum Alkalischmachen der Lösung Aetznatronlauge zusetzt. Schließlich fügt man wässerigen Ammoniak zu und kühlt das Produkt in den Gefäßen, in denen es verkauft werden soll, ab und erhält ein weiches oder pastöses Mittel (amerikanisches Patent Nr. 579827 und 580147).

Ferner ließ er auf Stärke Aluminiumsulfat und Wasser einwirken, alsdann setzte er Borax und Natronlauge oder Ammoniak hinzu (britisches Patent Nr. 19021/1898, vergl. hierzu auch die britischen Patente Nr. 12447/1896 und 9108/1897, amerikanische Patente Nr. 466039 und 604584).

Auf der Beobachtung, daß Kaliumpermanganat (im Ueberschuß) gewöhnliche Stärke in die wasserlösliche Form überzuführen vermag, beruht die Erfindung der Firma Siedt & Co. in Unter-Barmen, gemäß welcher die Einwirkung des Permanganates vorzugsweise bei einer unter der Verkleisterungsgrenze der jeweiligen Stärkeart liegenden Temperatur (50°) mit wenigstens 1,5% Permanganat in geeigneter Verdünnung vorgenommen wird, so daß nicht nur die Extraktivstoffe oxydiert, sondern auch die Stärke löslich wird (Oesterreichisches Patent Nr. 20714).

Ferner soll man nach dem Vorschlage der Firma Brueder & Co. in Arches-Vosges (Frankreich) einen leimartigen Klebstoff dadurch erhalten, daß man Stärke in kaltem Zustande mit einer Natriumhypochloritlösung (oder Kaliumhypochloritlösung) anrührt, nach der Reaktion absitzen läßt, dekantiert und trocknet (D. R. Patent Nr. 114978, amerikanisches Patent Nr. 646704, britisches Patent Nr. 7285/1900).

Zu einem Ersatz für wasserlöslichen Gummi gelangt man nach der Erfindung von Carl Daniel

Ekmann in Gravesend (Kent, England) (D. R. Patent Nr. 141753, österreichisches Patent Nr. 15413, britisches Patent Nr. 8331/1901, amerikanisches Patent Nr. 742174) durch Behandeln von Stärke oder viel Stärke enthaltenden Materialien mit Schwefelsäure höherer Konzentration (4—85% Schwefelsäurehydrat, am besten 79—80%) bei niedriger oder mittlerer Temperatur (am besten nicht über 35°) und unter Durchrühren, worauf man solange stehen läßt, bis Zucker nachweisbar ist. Dann stumpft man mit kohlensaurem Kalk die Säure ab, extrahiert den Klebstoff und reinigt ihn eventuell usw.

Sodann strebten J. und R. Heeke in Homberg die Löslichmachung der Stärke dadurch an, daß man die Letztere (nichtlösliche handelsübliche etwa 17—20% Wasser enthaltende Stärke) ohne Zusatz von Wasser mit Oxydationsmitteln (trocknem Chlorkalk, Natriumsuperoxyd) unter eventuellem Zusatz von Natriumbikarbonat innig mischt. Der in dem Gemisch frei werdende Sauerstoff bewirkt die Oxydation der Stärke zu einem löslichen Produkt (D. R. Patent Nr. 164355, französisches Patent Nr. 326286, britisches Patent Nr. 885/1903). Ähnlich ist der Vorschlag von Charles Brandet in Arches (Vosges) (britisches Patent Nr. 17630/1898).

Festen Pflanzenschleim gewinnt man sodann nach der Erfindung von Gessen & Seeliger in Berlin aus Stärke dadurch, daß Stärke oder Stärke enthaltende Stoffe mit eingeweichter Natronlauge maceriert und mit leicht zersetzbaren Oxydationsmitteln (Natrium-, Wasserstoffsuperoxyd, Hypochlorit) solange behandelt werden, bis die Masse nach vorheriger Neutralisation der Lauge mit Säure und Auswaschen des Aktionsmittels in kochendem Wasser oder in kalter Lauge löslich geworden ist (D. R. Patent Nr. 167075, französisches Patent Nr. 337[illegible] F. [illegible]). Das Produkt ist dem sogenannten Pflanzenleim ähnlich und eignet sich besonders für Appreturzwecke.

Weiterhin behandelt J. L. Wolff Stärke mit einem Gemisch eines Bichromates und Schwefelsäure, wäscht sie alsdann mit Wasser aus und trocknet das Produkt. Es soll alsdann die Stärke löslich geworden sein (französisches Patent Nr. 360091).

Der gleichzeitigen Einwirkung von Persulfat und Säure unterwirft Hezekiah Kibbe Brooks in Bellow Falls (amerikanisches Patent Nr. 779583) die Stärke und erhält dadurch brauchbare Klebmittel.

Mit Hilfe von Persalzen (Persulfat, Perkarbonat usw.) führt Emil Flick gewöhnliche Stärke zweckmäßig in Gegenwart von Aluminium- oder Eisenchlorid in lösliche Stärke über (französisches Patent Nr. 406084).

Mit Hilfe von Kohlehydraten (z. B. Kassaveprodukten) stellt die Firma Perkins Glue Company einen sehr geeigneten Klebstoff her, indem sie diese Verbindungen mit einem kaustischen Alkali und einem Alkalisuperoxyd behandelt (französisches Patent Nr. 436297).

Frank G. Perkins in South Bend (Indiana) läßt auf Stärke (aus der Kassavapflanze) Natriumsuperoxyd und Natriumkarbonat einwirken (amerikanisches Patent Nr. 460737 und 1020656). Auch mischt der Genannte Stärke mit Wasser zu einer Paste und erhitzt die Mischung bis die Stärke löslich geworden ist. Eventuell gibt er vor oder auch dem Erhitzen geringe Mengen Ammoniak hinzu (amerikanisches Patent Nr. 1020655).

Julius Kantorowicz behandelt die Stärke mit kaustischen Alkalien in Gegenwart eines mit Stärke keinen Leim gebenden Alkalisalzes (z. B. Natriumsulfat) und gewinnt so ein Produkt, das in Wasser quillt und in einen Klebstoff übergeht (französisches Patent Nr. 355834).

Starke Klebkraft sollen ferner die Produkte aufweisen, die Kantorowicz durch Behandeln der aus verschiedenen stärkehaltigen Früchten, Mehl, Stärkemehl oder dergl. erhaltenen, gemahlenen Flocken mit einem Alkali oder einer Säure, einer sauerstoffabgebenden oder enthaltenden Substanz oder einer hygroskopischen Substanz (britisches Patent Nr. 3415/1910).

Weiterhin ließ Kantorowicz mit einer Säure angefeuchtete Stärke in Breiform in dünnerer Schicht über einen rotierenden, erhitzten Zylinder herabfließen (britisches Patent Nr. 3004 und 3414/1910).

Mit kaltem Wasser stark klebende Produkte erzielt endlich Kantorowicz dadurch, daß er Stärkemehl, mit Wasser gemischt, bei 100° erhitzt, trocknet und hierauf mit die Viskosität der Stärke herabsetzenden Chemikalien (Alkalien, Säuren) zusammenbringt (französisches Patent Nr. 412377).

Beim Aufschließen von Stärke enthaltenden Pflanzenstoffen mittels Alkalilauge werden nach der Erfindung von Dr. P. Hecht in Mannheim zum Zwecke der Neutralisation der Laugen an Stelle der sonst verwendeten und auskristallisierende Salze bildenden Mineralsäuren in der Kälte verseifbare Pflanzenöle oder Pflanzenharze verwendet (D. R. Patent Nr. 174[illegible]).

Lösliche (d. h. beim Kochen mit Wasser leicht lösliche) Stärke erhält man weiterhin durch Erhitzen trockner Stärke mit einer Monokarbonsäure ([illegible]) unter Ausschluß von Wasser (Firma W. M. Wotherspoon in Paisley, Schottland, D. R. Patent Nr. 180558).

Gummi und Stärke enthaltende Stoffe oder Gemische von Gummi und Stärke werden nach der Erfindung von Matthew Atkinson Adam in Southampton zunächst zwecks Erzielung einer Klebkraft mäßig gedämpft, dann mit Alkali behandelt und nach der folgenden Einwirkung einer organischen Säure unter 100° C getrocknet (britisches Patent Nr. 29130/1904).

Georg [illegible] in Triest bzw. die Erste Triester Reisschäl-Fabriks-Aktiengesellschaft in Triest dämpfen Stärke und glutenhaltiges Material oder Gemische dieser beiden genannten Stoffe, behandeln sie mit Alkali und dann mit einer organischen Säure, trocknen das so behandelte Produkt und mahlen es schließlich (amerikanisches Patent Nr. 849413). Neuerdings lassen sie nach Zusatz der organischen Säure noch Schwefelsäure und Alkali auf das Produkt einwirken (amerikanisches Patent Nr. 972068).

Es folgen nun andere Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen aus Stärke und Mehl und aus Gemischen von Stärke (Mehl) und Dextrin mit anderen Stoffen.

Beim Aufbewahren nicht verderben soll das Klebmittel gemäß der Erfindung von F. O. Clees in Danzig, das aus einem Gemisch von Stärke, Schlemmkreide, Wasser und Natronhydrat besteht (D. R. Patent Nr. 12847).

Vereinigt man unter Rühren und Erwärmen auf 50—60° C [illegible]lösung, Kartoffelstärke, Aetzalkalilauge, [illegible], [illegible], Chlorzink, Phenylsäure, Nitrobenzol, Schwefelsäure und eventuell

Kolophonium, so resultiert ein Klebstoff, der als Ersatz für Schlichteleim, für die bei der Tapeten-, Buntpapierfabrikation verwendeten Gummipräparate, für die sonst üblichen Steifungsmittel in der Filzfabrikation usw. Verwendung finden kann (H. R. Paul Hosemann in Berlin [D. R.-Patent Nr. 15251]).

Tragant, Tapioka, Schweinegummi (?) und Stärke mischt und kocht mit Wasser zu einem Klebstoff Herbert James Sedway in London (Britisches Patent Nr. 560/1893).

Zu verschiedenen gewerblichen Zwecken soll sich das Klebemittel eignen, das nach William Henry Bird in Birmingham aus Mehl, Alaun, Salmiaksalz, Borsäure und Wasser hergestellt werden kann (Britisches Patent Nr. 23339/1893).

Weiterhin schafft Henry Lobdell in West Troy (New York) ein brauchbares Klebemittel durch Mischen von in Wasser erhitztem Mehl und gewöhnlichem Mehl (Amerikanisches Patent Nr. 492515).

Die Vereinigung von Mehl, Stärke, Leimpulver, Alaun und Schlemmkreide ergibt eine als Bindemittel für verschiedene Zwecke geeignete Mischung (Sarah Hannah Yonds in Liverpool, Britisches Patent Nr. 11336/1897).

Sodann läßt Philipp Vandenburgh in Cleveland (Ohio) Mehl gären in Gegenwart von Wasser bis zur Zersetzung des darin enthaltenen Eiweißstoffe, worauf die Masse erwärmt, getrocknet und pulverisiert wird (Amerikanisches Patent Nr. 521317).

Hirse, Alkali, Stärke und Ton sind die Stoffe, aus denen auf trockenem Wege Thomas Pringle Milligan in Elizabeth (N. J.) einen Tapetenleim gewinnt (amerikanisches Patent Nr. 653776).

Weiterhin hat J. Wetzel in Leipzig Stärkemehl in alkalischer Kreatinlösung und Wasserglas gelöst. Kreatin und Kieselsäure werden durch Zusatz von Essigsäure oder Oxalsäure abgeschieden und so ein Ersatzmittel für tierischen Leim erhalten (D. R.-Patent Nr. 130730, Österreichisches Patent Nr. 5457).

Aus einem Gemenge von Stärkemehl (etwa 10%), Gummiarabikum (5%), Klebeeiweiß (10%) und Dextrin oder Gummeline (75%) und so viel vorher erwärmten Wassers, daß eine dickliche, zähe Masse entsteht, besteht das zum Ankleben des Gummizuges zwischen das Leder und den Futterteil der Gummischuhe geeignete Klebemittel von Ignaz Bender in Prag (Österreichisches Patent Nr. 440).

Um ein gutes Baumwollappreturmittel zu erzeugen, behandelt Walter Müller Holtkamp in München-Gladbach Kartoffelmehl mit Wasser bis zu Teigform, verdünnt den Teig mit Wasser, kocht die Flüssigkeit, bis sie dick wird, gibt eine wässerige Chlorcalciumlösung hinzu und kocht nochmals (amerikanisches Patent Nr. 793600).

Zur Behandlung von Papier empfiehlt Joseph Geeny in New York (Amerikanisches Patent Nr. 834472) ein Gemisch aus Kartoffelmehl, Getreidestärke, Reisstärke und Gummi (Tragant).

Für Papierleimung soll das Gemisch von Stärke, Gummi, Caseingalactit, Borax und Wasserglas gemäß der Erfindung von Seymour M. Herman in New York brauchbar sein (amerikanisches Patent Nr. 997294).

Pulverförmig ist das für Maler- und Buchbinderzwecke sowie Tapetendruck geeignete und auch auf Glas, Blech und Metall haltende Bindemittel, welches durch Vermischen von 50 Gewichtsteilen Gummiarabikum, 5 Teilen Weizenmehl, 2 Teilen Gummi-Tragant, 25 Teilen Dextrin, 15 Teilen Zucker und 3 Teilen Magnesiumsulfat in feuchtgepulvertem Zustande entsteht (Franz Beckmann in Warschau, D. R.-Patent Nr. 219651, schweizerisches Patent Nr. 48598, französisches Patent Nr. 398254, amerikanisches Patent Nr. 976216). Weicheren Gummisorten setzt der genannte Erfinder größere Mengen (bis zu 50 Teilen) Tragantgummi zu und ersetzt eventuell das Weizen- durch Buchweizenmehl (D. R.-Patent Nr. 223709).

Kartoffelstärke, Zinnoxyd, Zinkoxyd, Holzgeist, Naphtha, kaustische Soda und Wasser ergeben gemischt miteinander ein für Appreturzwecke geeignetes Produkt (George A. Feodenhnigh in Pawtucket, Rhode Island, (amerikanisches Patent Nr. 728497).

Alexander P. Anderson in Minneapolis (Minnesota) erhitzt Stärke in trockenem und reinem Zustande bis über den Siedepunkt der in der Stärke befindlichen Flüssigkeiten unter Druck und hebt dann plötzlich den Druck auf, das Wasser und dergl. entweicht alsdann in Dampfform und setzt dabei ein Poröswerden der Stärke ein (amerikanisches Patent Nr. 759290). Auf diese Weise behandelt der genannte Erfinder auch die nach dem amerikanischen Patent Nr. 707890 erhältliche schwammförmige Stärke.

Végéto Animale haben seine Erfinder (Ch. Vienne und F. Kownehiebe) den Klebstoff genannt, den sie durch Mischen von Stärke, Natronlauge, Leim, Salpetersäure und Wasser erhalten (französisches Patent Nr. 328034).

Weiß, sehr klebfähig und nicht faulend soll der Klebstoff sein, den A. R. Bernard und M. Fusux durch Vereinigung der Gemische von Stärke, Dextrin und Leim in Gegenwart von Wasser und unter Erhitzen erhielten (französisches Patent Nr. 411561).

Ein Pulver aus Weizenmehl und andern Klebstoffen (wie Gummiarabikum) und Zucker oder Dextrin und einem geeigneten Antiseptikum empfiehlt Franz Beckmann in Warschau (Rußl.) als für Buchbinderzwecke und dergl. geeignetes Klebmittel (britisches Patent Nr. 20025/1909).

Harold Milligan und Archibald Vyegon Bond in Liverpool mischten mit Ammoniumoxyd, Flußsäure oder Ammoniumbifluorid behandeltes Maniokmehl mit Sago oder anderem Mehl und Dextrin, worauf sie dem Gemisch Quecksilberchlorid, Formaldehyd oder ein anderes Konservierungsmittel zusetzen (britisches Patent Nr. 5269/1911). Auch verwendeten sie eventuell nur mit Fluoriden behandeltes Maniokmehl zum Leimen von Papier und dergl.

Aus Wasser, Dextrin und Wasserstoffsuperoxyd resultiert nach der britischen Patentschrift Nr. 27679/1891 ein Klebmittel (Charles M. Higgins in Brooklyn). Der genannte Erfinder vereinigt ferner auch Dextrin, Borax, Wasser und evtl. Alkali (Amerikanisches Patent Nr. 376403, britisches Patent Nr. 22869/1894 und 11753/1898). Endlich verwendet er zur Herstellung des Klebmittels Dextrin, Borax, Wasserstoffsuperoxyd und eventuell Alkali (britisches Patent Nr. 20685/1891).

Kamán Geza in Eszeebetlein (Ungarn) bricht 50—100 kg Dextrin mit Wasser ab, kocht es dann mit 6—10 kg Sirup, kühlt die erhaltene Flüssigkeit ab, knetet die letztere mittels Knetmaschinen mit 100—300 kg Kornmehl zusammen und trock-

net die so hergestellte Masse bei gelinder Hitze auf Rahmen (österreichisches Patent Nr. 1732).

Weiterhin vereinigt Heinrich Wagner in New-York Kupfersulfat, Zucker, Salpetersäure und Dextrin zu einem Befestigungsmittel von Papier auf Metall (amerikanisches Patent Nr. 532 715).

Durch Zusammenkneten eines beliebigen, anorganischen Stoffes (wie Kaolin, Bergkreide, Ton usw.) mit Dextrin und Glyzerin entsteht eine zum Feuchthalten der Finger (z. B. beim Geldnotenzählen) geeignete Masse (S. Breuer in Budapest, D. R. Patent Nr. 140 199).

Dextrin und ähnliche Gummiarten oder dergl. führt G. Schmoller in Köln a. Rh. dadurch in einen festen, in Plattenform in den Handel zu bringenden Klebstoff über, daß er die genannten Stoffe mit Zucker oder dergl. in Pulverform trocken mischt und die Mischung durch Pressen formt (D. R. Patent Nr. 149 559, amerikanisches Patent Nr. 738 703, österreichisches Patent Nr. 11 498, französisches Patent Nr. 31[illegible], britische Patente Nr. 23 [illegible]/1901 und 16 [illegible]/1902).

Den gewöhnlichen Klebstoffen aus Stärke, Dextrin usw. setzen L. W. Ragler und F. Reimann Abkochungen gewöhnlicher [illegible] oder anderer Althaeenpflanzen, sowie eventuell eine geeignete Fettsubstanz, Glyzerin, Wachs und dergl. zu und kochen das ganze (französisches Patent Nr. 437 541, britisches Patent Nr. 19 689/1921).

Emulgiert man in bekannter Weise durch Kochen von Leinöl mit Zinkoxyd gewonnenes Zinkoleat von schleimiger Beschaffenheit [illegible] unter Zusatz von Harz mittels Alkali und mischt man dann der Emulsion Amyd[illegible] bei, so erhält man eine stark bindende Masse, die zum Gebrauch in kaltem Wasser gequellt und durch Wärme verflüssigt wird (Alexander Plog in Hamburg, D. R. Patent 194 706).

(Fortsetzung folgt.)

Die Rohmaterialien des künstlichen Kautschuks.

Von A. Dubosc[1]

Vergegenwärtigt man sich die verschiedenen Veröffentlichungen, die bezüglich der Herstellung des synthetischen Kautschuks in der Literatur erschienen sind, so kann man den Azetaldehyd als interessantes Rohmaterial der Kautschuksynthese betrachten, gleichviel ob man vom Butadien oder seinen Substitutionsprodukten ausgeht. Von den zur Herstellung des Butadiens empfohlenen Methoden haben einige, wie z. B. diejenige, die gemäß der Gegenwart [illegible] Reaktion Azetaldehyd und Aethylengas zur Grundlage hat, nur rein wissenschaftliches Interesse, während jene, die von der durch Oxydation des Azetaldehyds leicht erhältlichen Essigsäure ausgeht, auch für die Technik von Interesse ist. Gelingt es also, Azetaldehyd zu niedrigem Preise herzustellen, so kann man über die Essigsäure leicht zum Azeton und von da zum Butadien gelangen und etwas in einer Weise, die es ermöglicht, das Verfahren auch technisch zu verwerten. Die Grundbedingungen hierfür wären die Fabrikation zu billigem Preise und in unbegrenzten Mengen. Die Lösung dieses Problems läßt sich ermöglichen, da man im Kalziumkarbid ein Rohmaterial besitzt, das leicht und in unbegrenzten Mengen erhältlich ist und welches es gestattet, unter den für die Technik geeigneten Bedingungen Azetaldehyd zu fabrizieren. Dieses Verfahren beruht auf folgenden Beobachtungen. Wird Kalziumkarbid der Einwirkung von Wasser unterzogen, so erhält man Azetylen, das durch Waschen mit Lösungen von kaustischer Soda und Eisenchlorid gereinigt wird. Läßt man dieses Gas durch gesättigte Lösungen von Quecksilbersalzen streichen, so wird es schnell und vollständig absorbiert. Von Quecksilbersalzen verwendet man das Quecksilbersulfat oder besser das Chlorid, während sich das Jodid für den oben angegebenen Zweck nicht eignet. Auf diese Weise erhält man einen weißen Niederschlag in reichlichen Mengen, dessen Bildung solange anhält, als noch freies Quecksilbersalz in der Lösung vorhanden ist. Dieselbe Erscheinung tritt auf, wenn man einen anderen Azetylenkohlenwasserstoff verwendet, der die für die Kohlenwasserstoffe der Azetylenreihe charakteristisch ist. Es werden so entweder ein oder zwei Wasserstoffatome, die an den Kohlenstoffatomen der dreifachen Bindung sitzen, durch Metall oder Metalloxyd ersetzt. In unserem Falle entstehen durch Substitution Verbindungen zwischen dem Quecksilbersalz und dem Azetylen. Das erhaltene Produkt ist aber kein Azetylid, wie sie beim Durchleiten von Azetylen durch Kupfer- oder Silbersalzlösungen entstehen, sondern eine andere Verbindung, die ganz eigentümliche und sehr interessante Eigenschaften besitzt. Suspendiert man sie in angesäuertem Wasser und erhält im Sieden, so beobachtet man eine Zersetzung unter Rückbildung des angewendeten Quecksilbersalzes. An Stelle des Azetylens tritt aber unter der Wirkung des Wassers Azetaldehyd auf. Bei Verwendung anderer Azetylenkohlenwasserstoffe bilden sich Ketone, die man mit Natriumbisulfit oder Semikarbazid identifizieren kann. Unter geeigneten Bedingungen wird also das ganze Quecksilbersalz zurückgewonnen und kann dem Prozeß wieder zugeführt werden. Da das entstehende Azetaldehyd bei $+32^\circ$ siedet, so muß der *Apparat*, in dem die Zersetzung des Quecksilberniederschlags vorgenommen wird, mit der Vorlage durch einen mit abgekühlter Salzlösung beschickten Kühler verbunden sein. In die Vorlage gibt man eine bestimmte Quantität Wasser, in dem sich das Aldehyd in beträchtlichen Mengen löst.

Diese eigenartige, von einem Gesichtspunkte aus so überaus wichtige Reaktion wurde von Biginelli, von Burgé und Knichler, von Bain und Mumm, sowie von Wolhann und von Hollmann studiert. Burgé und Knichler begannen 1897 mit der Bearbeitung dieser interessanten Frage und beobachteten, daß bei Gegenwart von freier Salz- oder Salpetersäure die Reaktion nicht in der oben angegebenen Weise verläuft, sondern daß sich im Absorptionsgefäß reines Azetylen vorfindet. Infolgedessen benutzten sie dies zu einem Reinigungsverfahren für Azetylen. Die Analyse des aus neutraler Quecksilbersalzlösung erhaltenen Niederschlags ergab die Formel $Cl\,CH=CH\,HgCl$. Das Produkt ist in Alkohol löslich und kristallisiert in abgeplatteten Kristallen, die bei $+129^\circ$ schmelzen. In der Wärme löst es sich in Alkalien und diese Lösung scheidet beim Abkühlen ein weißes Pulver aus, das als Diazetylenverbindung des Quecksilberoxyds erkannt wurde. Dieser Körper ist bei $+25^\circ$ explosiv, in Säuren löslich und gibt beim Erhitzen mit Wasser eine Substanz folgender Zusammensetzung $CH_2 = CH\ Hg\ Cl$, die als weißes, in Wasser unlösliches Pulver darstellt, das sich bei der Behandlung mit Soda, Pottasche und Ammoniak schwärzt.

[1] Le Caoutchouc et la Guttapercha 1918, S. 1698 und 1706.

Keiser (1893) konnte diese Ergebnisse nicht bestätigen und schrieb den durch Azetylen und Quecksilbersalze gebildeten Verbindungen die Zusammensetzung $C_2H_2\,Hg\,Cl_2$ zu. Hofmann, der diese Arbeiten 1898 aufnahm, bestritt ebenfalls die Formulierung von Bergé und Reychler und gab dem Quecksilberniederschlag folgende Bruttoformel $C_2Hg_3Cl_2$. Erst Biltz und Mumm gelang es 1905 die exakte Konstitutionsformel des Quecksilbersalz-Azetylenniederschlags zu ermitteln. Sie fassen die Substanz als einen substituierten Azetaldehyd nach der Formel $C(HgCl)_3\,CHO$ auf und erklären dessen Bildung folgendermaßen:

$$CH \equiv CH + 3(HgCl_2) + H_2O = C(HgCl)_3C\,HO + 3HCl$$

Hofmann schloß sich dieser Ansicht an und erklärte, daß sich die Reaktion in 2 Phasen abspiele. Die erste führt zu der von ihm früher isolierten Verbindung $C_2Hg_3Cl_2$, die nur ein intermediäres Produkt darstellt und das sich in der Folge durch Hydrolyse in die Verbindung $C(HgCl)_3\,C{\langle}^{O}_{H}$ umwandelt. Diese Theorie wurde von Wüthmer bestritten, der mit Quecksilbernitrat arbeitete. Er faßte den Körper als Nitrat des Quecksilberkarbids auf, dem er folgende Formel zuerteilte: $Hg\,C = C - Hg\,NO_3 + H_2O$. Hofmann trat dieser Ansicht entgegen. Er stellte durch Versuche fest, daß die Wirkung von Azetylen auf Quecksilbernitrat zu einer Verbindung der Bruttoformel $C_2\,Hg_3\,NO_6H$ führt, der man folgende Konstitution geben kann:

$$\begin{matrix} NO_3\,Hg \\ O\,Hg \end{matrix}{>}C - C{\langle}^{H}_{O}$$

Dieser Körper gibt in salpetersaurer Flüssigkeit Azetaldehyd und Quecksilbernitrat. Wendet man für die Reaktion Quecksilberchlorid an, wie es Regnelli vorschlug, so entsteht unter der reduzierenden Wirkung des Azetaldehyd im Status nascens eine Mischung von Tri-Quecksilberchlorür-Azetaldehyd und Quecksilberchlorür. Das Tri-Quecksilberchlorürazetaldehyd gibt dann einerseits Azetaldehyd, andererseits Quecksilberchlorid gemäß der Gleichung:

$$C(Hg\,Cl)_3\,C{\langle}^{O}_{H} + 3\,HCl = CH_3\,C{\langle}^{O}_{H} + 3\,Hg\,Cl_2$$

Unterwirft man die wässerige Lösung des Azetaldehyd der Elektrolyse, so wandelt es sich nach der folgenden Gleichung schnell in Essigsäure um:

$$CH_3\,CHO + O = CH_3\,COOH$$

Zur Ueberführung der Essigsäure in Aceton sind zwei Wege angegeben worden. Entweder leitet man die Dämpfe der Essigsäure bei 400° über Asbest, der mit Thorium- oder Zirkonsalzen imprägniert ist, oder man läßt sie nach Senderens bei 350—420° über Aluminium streichen. In beiden Fällen liefert die Reaktion mehr als 90% Azeton. Die Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3\,COOH \\ CH_3\,COOH \end{matrix} \rightarrow H_2O + CO_2 + CH_3\,CO\,CH_3$$

Die Umwandlung des Azeton in das Pinakon läßt sich ebenfalls mit sehr guter Ausbeute entweder nach dem Verfahren von Weitzmann oder dem von Couturier und Meunier bewerkstelligen. Beide Methoden basieren auf der Behandlung des Azeton mit Magnesiumamalgam. Dieses läßt sich leicht auf elektrolytischem Wege mit Hilfe einer rotierenden Quecksilberelektrode im Apparat von Herent und Dubosc herstellen. Als Elektrolyt dient Magnesiumchlorid. Das Quecksilber wird im Kreislaufe der Reaktion beständig regeneriert, und die Unkosten sind nur in denjenigen der mechanischen Kraft zu suchen, da das als Nebenprodukt entstehende Magnesium im Werte höher steht als das verwendete Magnesiumchlorid. Andererseits kann man das Magnesium durch Lösen in Salzsäure wieder in Magnesiumchlorid überführen. Die Bildung des Pinakon aus Azeton erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,(CH_3 - CO - CH_3) + 2\,H = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}{>}\underset{OH}{C} - \underset{OH}{C}{<}\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Man sieht also, daß alle zur Fabrikation des Pinakons aus Azetylen notwendigen Metalle [illegible] (Quecksilberchlorid, Aluminium, Magnesiumamalgam) dauernd regeneriert werden, und daß die Unkosten nur in denjenigen bestehen, die aus der Beschaffung von Kohle und Salzsäure erwachsen, die gegenüber dem zu erzielenden Produkt einen geringen Wert besitzen. Man kann demnach berechnen, daß drei Moleküle Azetylen ein Molekül Pinakon geben und daß somit ein Kilo Kalziumkarbid 400 g Pinakon liefert. Dies gestattet das Kilo Pinakon zu ca. 1 Frank und das Kilo Azeton zu 0,60 Fr. herzustellen. Unter diesen Bedingungen würde sich dann der synthetische Kautschuk auf weniger als 2 Fr. pro Kilo zu stehen kommen.

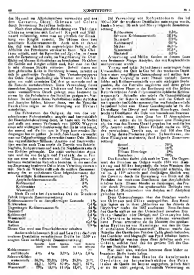
In Berührung mit Kupferoxyd ist Methan bei 400° fähig, Aethylen und Propylen zu geben, die ihrerseits in Mischung mit Azetylen in Gegenwart von Tierkohle, die auf 150° erhitzt ist, Isopren und Butadien liefern. Demnach würde jeder Prozeß für die Fabrikation des synthetischen Kautschuks von Interesse sein, der die Herstellung des Methan zu niedrigem Preise gestattet. Unter diesem Gesichtspunkte bildet das Leuchtgas ein interessantes Material, da es je nach der verwendeten Kohle 30—40% Methan enthält. Von den sich bei der Gasfabrikation gleichzeitig bildenden Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff läßt es sich leicht durch die osmotische Filtration von Jouve und Vautier trennen. Dieses Verfahren, das bereits in der Lyoner Gasanstalt industriell verwertet wird, beruht auf einem der Gesetze von Graham, nach dem die Ausflußgeschwindigkeiten von Gasen aus kleinen Oeffnungen dünner Wände den Quadratwurzeln aus den Dichten umgekehrt proportional sind. Die Dichten der in Betracht kommenden Gase sind nun die folgenden: Wasserstoff 0,0696, Kohlenoxyd 1,2560, Stickstoff 1,2560, Kohlensäure 1,9600 und Methan 0,5566. Es läßt sich so leicht verstehen, daß es durch Endosmose gelingt, das Methan von den anderen für den speziellen Zweck nicht brauchbaren Gasen zu trennen. Von porösen Körpern, die für die Gasfiltration Verwendung finden können, kommen einmal gebranntes Porzellan, Glas, Graphit und selbst Metallplatten in Betracht, deren Durchmesser der Oeffnungen der Viskosität der zu trennenden Gase proportional sind. Der Apparat besteht aus einem Kessel, der im Innern eine Reihe von Filterplatten trägt. Nachdem das Gas die verschiedenen Diaphragmen durchlaufen hat, kann das erhaltene Gemisch von Wasserstoff und Methan in Isopren und Butadien nach dem oben angegebenen Prozeß übergeführt werden.

Methan läßt sich ferner bequem aus Aluminiumkarbid (Al_4C_3) herstellen, zu welch letzterem man leicht mit Hilfe des elektrischen Ofens nach Moissan gelangen kann. Unter der Einwirkung von Wasser liefert Aluminiumkarbid Methan und Tonerde:

$$Al_4C_3 + 6\,H_2O = 3\,CH_4 + 2\,Al_2O_3$$

Die Tonerde kann dann dem Herstellungsprozeß des Aluminiumkarbids wieder zugeführt werden.

Als Quelle für Isopren und Butadien führte Tilden den Prozeß der trockenen Destillation von Oelen an. Unter diesen Bedingungen zersetzen sich diese Körper der Fettreihe in Oelgas, das einerseits Methan und Aethylen und andererseits gewisse Kohlenwasserstoffe enthält, die sich unter Verwendung eines Druckes von 12 Atmosphären trennen lassen. Bei dieser Behandlung entsteht Gasöl, in dem Faraday das Aetylen fand.



das Hennel zur Alkoholsynthese verwendete und aus dem Caventou, Glenz, Grimaux und Cloëz durch Bromierung Butadien isolierten.

Nach einer schon alten Beobachtung von Théodore Château zersetzen sich Leinöl, Rapsöl und Ricinusöl vollständig, wenn man sie plötzlich der Einwirkung von Rotglut aussetzt. Sie bilden dann fast quantitativ Kohlenwasserstoffe. Auch wies er darauf hin, daß man hierfür die ungereinigten Fette und die Abfallöle des Petroleums verwenden kann. Wie Château mitteilt, sind die Retorten und Zylinder, in denen sich die Zersetzung vollzieht, zur Vergrößerung der Oberfläche mit kleinen Koksstücken zu beschicken. Nachdem die Gefäße auf Rotglut erhitzt sind, läßt man das Oel in sehr dünnem Strahle eintreten. Sobald dieses mit dem glühenden Koks in Berührung kommt, zersetzt es sich in gasförmige Produkte. Der Verteilungsapparat des Oeles dient gleichzeitig als Wäscher und Kondensator, um nicht zersetztes Oel dort zu sammeln und in die Retorte zurückzuführen. Unter Verwendung dieses sinnreichen Apparates von Château und beim Arbeiten unter vermindertem Druck gelangt man bestimmt zu einem für die Fabrikation des Butadien geeigneten Verfahren. Da sich unter diesen Verhältnissen sicher Aethylen und Azetylen bilden, können diese, wie die Versuche Berthelots zeigen, an der Erzeugung von Divinyl mitarbeiten.

Die Fabrikation des Oelgas, die von den verschiedensten Rohmaterialien ausgeht und hauptsächlich der Eisenbahnbeleuchtung dient, ist heute sehr verbreitet und stellt mit einem Verbrauch von 150000 Waggons einen sehr wichtigen Industriezweig dar. Es ist interessant, ihn einmal auf die für uns in Frage kommenden Bedingungen hin zu prüfen. Je nach dem Lande verwendet man zur Oelgasbereitung die verschiedensten Oele. Neben den vegetabilischen Ricinus-, Arachis- und Baumwollenölen werden auch Tran sowie die Teeröle von Schiefer, Naphtha, Rohpetroleum und auch die Naphtharückstände von Erdölen gebraucht. Die meist verwendeten Apparate sind die von Selgie und Pentsch, die im Prinzip aus einer oder mehreren auf hoher Temperatur gehaltenen metallischen Retorten bestehen, in die man das zur Zersetzung bestimmte Oel in feiner Verteilung eintreten läßt. Nach der Wäsche stellt sich die mittlere Zusammensetzung der so erhaltenen Gase folgendermaßen dar:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe	44 %
Aethylenkohlenwasserstoffe	35 %
Kohlenoxyd	3 %
Kohlensäure	4 %
Wasserstoff	11 %

Nach Groele hat deutsches Oel der Dresdener Fabrik folgende Zusammensetzung:

Kohlenwasserstoffe im dampfförmigen Zustande	1 %
Kohlensäure	0,4 %
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	24 %
Sauerstoff	5,5 %
Kohlenoxyd	2,4 %
Wasserstoff	11 %
Methan	40,8 %
Aethan	9,9 %

Dieses Gas wird aus Braunkohlenteer erhalten.

Andererseits haben nach Roß und Leather die durch trockene Destillation verschiedener Erdöle bei 1350° erzeugten Gase nachfolgende Zusammensetzung:

	Gereinigtes Solaröl	Solaröl aus Borneo	Amerikan. Solaröl	Solaröl aus Texas	Russisches raffiniertes Solaröl
Kohlenwasserstoffdämpfe	4 %	4 %	3,2 %	3,4 %	3,8 %
Schwere Kohlenwasserstoffe	30,2 %	22,8 %	33 %	26,8 %	28 %
Methan	54,2 %	60 %	52,6 %	56,2 %	57 %
Wasserstoff	12 %	13,6 %	11,6 %	13,4 %	11,5 %

Bei Verwendung von Rohpetroleum, das bei 900—1000° der trockenen Destillation unterzogen wurde, fanden Noyer, Blinch und Mary folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	2,3 %
Schwere Kohlenwasserstoffe	25,1 %
Sauerstoff	0,2 %
Kohlenoxyd	0,6 %
Methan	44,8 %
Wasserstoff	21,5 %
Stickstoff	3,5 %

Armstrong und Miller fanden in diesem Gase eine bestimmte Menge Azetylen, das mit Kupferchlorür nachgewiesen wurde.

Young und später Scheithauer unterzogen diese Umwandlung der Oele in Gas bei der trockenen Destillation einer sorgfältigen Untersuchung und stellten fest, daß dieser Vorgang in zwei Phasen verläuft: Zuerst bilden sich Kohlenwasserstoffe von sehr niedrigem Siedepunkte, die der Fettreihe angehören, und diese geben in der zweiten Phase in der Berührung mit den heißen Retortenwänden durch Polymerisation zyklische Kohlenwasserstoffe. Schneller also würde die Gasentwicklung außerhalb der Retorte stattfinden und der Gehalt an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen wie Butadien würde bedeutend höher sein. Dieser Gesichtspunkt ist für die Darstellung des Divinyl und seiner Homologen durch trockene Destillation der Oele von besonderem Interesse.

Behandelt man diese Gase bei 12 Atmosphären Druck, so setzen sie im Kompressor eine Flüssigkeit ab, der man den Namen Gasöl gegeben hat und die bis 35 % Aetylen enthält. Dieses Produkt macht ca. 15 % des verwandeten Teeröls aus, so daß 100 cbm Gas ca. 10 kg dieses Produktes geben. Scheithauer, der diese Flüssigkeit analysierte, fand folgende Zusammensetzung:

Benzol	70 %
Toluol	15 %
Höhere Homologe	5 %
Butadien	10 %

Das Butadien findet sich auch im Teer. Die Gegenwart des Butadien im Oelgas wurde 1885 von Armstrong und Miller festgestellt, die beim Waschen des Oelgases mit Bromwasser ein Tetrabromid erhielten, das bei ca. + 116° schmolz und demjenigen ähnlich war, das Caventou durch die Einwirkung von Brom auf die Produkte der trockenen Destillation des Amylalkohols erhalten hatte. Ebenso ähnelte es demjenigen, das Prunier durch Bromieren des synthetischen Divinyls von Berthelot (Kondensation von Aetylen und Azetylen) gefunden hatte.

Diese Untersuchungen über das Butadien wurden von Grimaux und Cloëz weitergeführt. Ihre Resultate legten sie in ihren „Mémoires sur les dérivés de l'erythrène" nieder, die 1887 erschienen. Beim Studium des Gasöls stellten sie den Unterschied zwischen Erythren (Butadien oder Divinyl) und Crotonylen fest, die Caventou in seinen ersten Arbeiten verwechselt hatte. Ferner ermittelten sie die Identität des synthetischen Erythrens von Henninger mit dem im Gasöl enthaltenen Kohlenwasserstoff. Ebenso wurde das Butadien des Gasöls dem Pyrolen C_4H_6 gleich befunden, das Ciamician und Magnaghi aus Pyrol erhalten hatten. Vervollständigt wurden dann diese Arbeiten noch von Coleon, welcher fand, daß der größere Teil des Gasöls aus Butadien besteht.

Man sieht also, welches Interesse diese bisher unbenutzten Stoffe heute haben.

Späterhin hat dann Harries die katalytische Oxydation der Isopentenfraktion des Petroleums als Quelle für Isopren angegeben, jedoch hielt er sie für nicht geeignet, industrielle Verwertung zu

finden. Beyer ließ sich dann ein Verfahren patentamtlich schützen, nachdem die Zersetzung der Petroleumrückstände unter Anwendung von Kontaktsubstanzen oder Platin erfolgt.

Er läßt die bei 70—100° destillierenden Anteile über ein auf elektrischem Wege zur Rotglut erhitztes Platindrahtnetz streichen und verwendet einen Apparat, der der Inopreniampe ähnlich ist. Den entstehende Erythren wird gesammelt. Das Platindrahtnetz läßt sich durch alle katalytisch wirkenden Substanzen ersetzen.

Lebel hat im Gasöl von Boghead ebenfalls einen großen Gehalt an Erythren gefunden und auch Devie enthält auch das Gas von Cannelkohl eine große Menge davon. Ebenso interessant ist die Untersuchung Devie der Flüssigkeit, die durch Zusammendrücken des Leuchtgases aus dem Kohle erhalten wird. Er fand in dem bei 47° übergehenden Teil neben Spuren Schwefelkohlenstoff und Amylen einen beträchtlichen Gehalt an Pentan und Butadien. Auf diese Weise können ca. 5 Liter dieser Flüssigkeit aus 1 Tonne Kohle erhalten werden, also ein Ertrag, der sich schon technisch verwerten ließe.

Diese verschiedenen Arbeiten zeigen, welchen Wert die Produkte der trockenen Destillation von Petroleum, Oel und der Kohle für die Erzeugung des Rohmaterials zu dem künstlichen Kautschuk haben können, d. h. wenn auf diesem Wege man zu einem billigeren Preise gelangen kann. Die Trennung des Butadien von anderen Körpern ließe sich vielleicht auch so durchführen, daß man die energische Wirkung des Chlor auf das Erythren verwendet. Es resultiert ein Tetrachlorid $C_4H_6Cl_4$, das kristallisiert und bei + 73° schmilzt. Bei der Schmelztemperatur zersetzt es sich in Berührung mit Metallen wie Eisen oder Zink in Erythren und ein dem Metall entsprechendes Chlorid.

Diese Rohmaterialien des synthetischen Kautschuks entstehen also als Zersetzungsprodukte aller Materialien der Fettreihe, aller Teere und auch der Fettkohlen, wenn man die Materialien der trockenen Destillation unterwirft. Daher ist es wahrscheinlich, daß man sie auch in den natürlichen Gasen vorfinden wird, wie sie die Quellen von Pennsylvanien, Pittsburg, Ohio, Pechelbronn, Kurland und der Halbinsel Apscheron liefern. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist wahrscheinlich noch nicht vorgenommen worden, aber unter der Annahme der Richtigkeit der Vermutung, die man sich von der Entstehung dieser Gasquellen macht, und die Nähe der Petroleumlagerstätten läßt es ziemlich sicher erscheinen, daß sie Divinyl enthalten.

Ebenso müßte es möglich sein, durch Waschen mit Chlorwasser oder Behandlung mit gasförmigem Chlor aus den flüchtigen Produkten der Petroleumrektifikation und Reinigung beträchtliche Mengen Butadien zu sammeln, die jetzt noch verloren gehen.

Auch die Prüfung bestimmter Erdöle, wie derjenigen von Galizien ergibt, daß sie merkliche Mengen von Pentenen (D 0,6567 bei 14° S. P. + 37°) und Isopentenen vom Siedepunkt + 29—30° enthalten. Lachowitz (Liebigs Annalen) stellte nun fest, daß das Isopentan unter der Wirkung von Chlorgas um bis ca. 100° siedendem Chlorid von der Dichte 0,870 bei 20° gibt. Behandelt man Pentan unter gleichen Bedingungen, so erhält man 2 isomere Chloride, von denen das α-Isomere eine Dichte von 0,8723 bei 20° besitzt und bei 106° siedet, während das β-Isomere den Siedepunkt 104° hat. Es ist leicht möglich, daß diese Körper in Form der Dichloride geeignet sind, Isopren zu liefern. Das galizische Petroleum enthält aber auch eine unter 10° übergehende Fraktion, die wahrscheinlich Butadien enthalten dürfte. Es wäre also interessant, unter diesen Gesichtspunkten die Arbeiten von Lachowitz fortzusetzen.

Außerdem kann aber das Petroleum noch auf andere Weise Butadien liefern. Isoliert man durch Destillation den ganzen Anteil des Hexans und unterwirft man diesen der Wirkung rauchender Salpetersäure, so erhält man Adipinsäure. Nach der Methode von Bayer kann man dann diese in Tetramethylendiamin und weiter in Butadien verwandeln.

Aus diesem allen ist ersichtlich, daß alle Sorten Oele und besonders die des Petroleums geeignet sind, Rohmaterialien für die Synthese des Kautschuks zu niedrigem Preise und in reichlichen Mengen zu liefern.

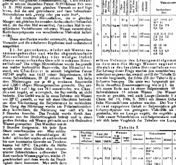
Gibt es ein Nitrozellulosehydrat?

Von Prof. Dr. Th. Chandelon in Fraipont (Belgien).

Alle, welche sich mit der technischen Herstellung von Kollodium befassen, wissen, daß Oktonitrozellulose im trockenen Zustande weniger löslich in einem Gemisch aus 40 Raumteilen Alkohol und 60 Raumteilen Aether ist als in feuchtem Zustande, wie sie nach dem Waschen aus der Schleuder kommt. Diese Tatsache wurde erst durch vom Grafen H. de Chardonnet und von ihm in mehreren Patenten niedergelegt (vgl. Patent 107748 vom 13. XII 1893, franz. Patent 231230 vom 30. VI. 1893 u. a. m.). Er nimmt an, daß die Nitrozellulose ein Hydrat bildet, welches löslicher ist als entwässerte Nitrozellulose und er behauptet, daß entwässerte Nitrozellulose in Berührung mit Wasser nicht wieder in den Hydratzustand übergeht. Diese Angaben sind in verschiedenen Veröffentlichungen übernommen worden, ohne daß sie von jemandem nachgeprüft worden sind. Ich hatte Nitrozellulose hergestellt, um daraus Kollodium zu machen, und mußte wegen der Kleinheit meiner Laboratoriumsmaschinen sie in zwei Abschnitten trocknen. Der erste Teil enthielt nach dem Trocknen 27% Feuchtigkeit, der zweite 35%. Beide Teile wurden in Alkoholäther gelöst im Verhältnis von 15 g auf Trockensubstanz berechneter Nitrozellulose auf 100 ccm Lösungsmittel. Ich erhielt zwei Lösungen von verschiedener Viskosität, die, welche weniger Wasser enthielt, war die flüssigere. Das stand im Widerspruch zu der Hypothese eines Hydrates der Nitrozellulose und ich mußte diese Tatsache mir mit den verschiedenen Mengen Wasser in den Mischungen erklären und annehmen, daß feuchte Nitrozellulose löslicher ist, weil trockene Nitrozellulose sich in einem wasserhaltigen Gemisch von Aether und Alkohol besser löst als in einem wasserfreien Gemisch dieser Lösungsmittel. Wäre das wirklich so, so müßte man schließen:

1. Daß Nitrozellulose, die erst getrocknet ist und dann wieder mit Wasser in Berührung gebracht und wieder abgeschleudert wird, löslicher sein müßte als im trockenen Zustand. Das könnte nicht der Fall sein, wenn tatsächlich, wie Chardonnet behauptet, das durch Trocknen wasserfrei gemachte Hydrat sich durch Einwirkung von Wasser nicht wieder bildete,

2. daß man die gleiche Flüssigkeit bei zwei Kollodiumpräparaten beobachten müßte, von denen das eine mit abgeschleuderter und nicht getrockneter Nitrozellulose, das andere mit dem entsprechenden Gewicht derselben trockenen Nitrozellulose hergestellt wäre und die gleiche Menge Wasser, die in der feuchten Nitrozellulose enthalten ist, dem Aetheralkoholgemisch zugesetzt wäre. Da das Volumen der Lösungsmittel in



beiden Fällen gleich ist, ebenso das Gewicht der Schießbaumwolle und die Menge Wasser, so sind diese beiden Lösungen von gleicher Zusammensetzung. Chardonnet geht in seinem deutschen Patent 81 599 Klasse 29b vom 11. X. 1893 einen ganz gleichen Versuch an und fügt hinzu, daß die erst getrocknete und dann befeuchtete Nitrozellulose sich „wenig oder gar nicht löst",

3. daß trockene Nitrozellulose, die in gleichen Mengen mit gleichen Raumteilen Aetheralkohol behandelt wird, die das eine Mal wasserfrei, das andere Mal in verschiedenen Verhältnissen mit etwas Wasser versetzt sind, Kollodiumpräparate von verschiedener Viskosität liefern müßte.

Diese drei Punkte wurden untersucht, die angestellten Versuche und die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend ausgeführt.

§ 1. Ist getrocknete, wieder mit Wasser zusammengebrachte und wieder abgeschleuderte Nitrozellulose löslicher oder weniger löslich als ein entsprechendes Gewicht trockener Nitrozellulose? Die nötige Nitrozellulose wurde hergestellt aus weißer hydrophiler Baumwolle, das Nitrierbad bestand, wie Chardonnet in seinem belgischen Patent 107 748 angibt, aus 14,17 reiner Salpetersäure, 65,56 reiner Schwefelsäure, 20,27 reinem Wasser. Ich habe drei Nitrierungen mit je 40 g trockener Baumwolle und 1,320 l obigen Nitriergemisches gemacht. Das entspricht 33 l auf 1 kg; um 24 l anzuwenden, wie Chardonnet angibt, ist unmöglich, die Baumwolle ist nicht bedeckt. Das Gefäß wurde in einen Behälter mit Wasser von 35° C. gestellt, es war mit einer Glasplatte bedeckt um eine Verdunstung der Salpetersäure zu verhindern. Der Gang der Nitrierung wurde am Polarisationsmikroskop kontrolliert, die Nitrierung war nach 4½ bis 5 Stunden beendet. Das Produkt wurde durch Auspressen von der Nitrierflüssigkeit befreit und in einen großen Behälter mit Wasser gebracht und mit fließendem Wasser gewaschen. Das Waschen wurde 2 Stunden fortgesetzt, bis jede Spur Säure verschwunden war. Man schleudert ab, taucht in überschüssigen Alkohol, schleudert wieder ab und trocknet bis zum konstanten Gewicht im Trockenkasten bei 65° C. Ungefähr die Hälfte wurde unter einer Glocke über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Der Rest wurde in Wasser gegeben, wieder abgeschleudert und dann wurde die Feuchtigkeit darin bestimmt. Man stellt dann die Lösungen her, indem man entsprechende Gewichte von trockener und feuchter Nitrozellulose und gleiche Raumteile Aetheralkohol nimmt. Diese Gemische werden in luftdicht geschlossenen Gefäßen gerührt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, d. h. bis keine gallertigen Klumpen mehr zu bemerken sind. Die Viskosität der Lösungen wird mit dem Cochiusschen Viskosimeter bestimmt. Die Zeit, die die Luftblase (1 ccm) braucht, um den Raum zwischen den zwei Strichen des Apparates zu durchlaufen, wird in Sekunden und Zehntelsekunden ausgedrückt.

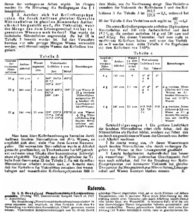
§ 2. Erhält man Kollodiumpräparate von verschiedener Flüssigkeit, wenn man ein Mal feuchte Nitrozellulose in einem Gemisch von Aether und Alkohol löst und das andere Mal ein entsprechendes Gemisch derselben trockenen Nitrozellulose in dem selben Volumen des Lösungsmittelgemisches, zu dem man die Menge Wasser zugesetzt hat, die sich in der feuchten Nitrozellulose vorfand? Zur Lösung dieser Frage wurden drei verschiedene Nitrozellulosen angewendet, zwei (I und II der Tabelle 2) waren von mir hergestellt, die dritte (III der Tabelle 2) aus der Industrie bezogen. Die erste war hergestellt mit einem Bade derselben Zusammensetzung wie in § 1, die zweite mit einem Bade aus 14 reiner Salpetersäure, 68 reiner Schwefelsäure, 18 reinem Wasser. Der Wassergehalt wurde so gewählt, weil nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 19, 1906, S. 2051) mit diesem Gehalt lösliche Nitrozellulosen erhalten werden. Der von Chardonnet angegebene Gehalt an Salpetersäure gibt Kollodiumpräparate von geringerer Viskosität als Säuregemische, wie sie Lunge angibt, die ungefähr gleiche Teile reiner Schwefelsäure und Salpetersäure enthalten, wie sich beim Vergleich der Tabellen von Lunge mit

Tabelle 1.

Nr.	Feuchtigkeit der Nitrozellulose	Gew. feuchter Nitrozellulose	Gew. trockener Nitrozellulose	Wasser in der Nitrozellulose	Aether-Alkohol	Viskosimeter: beobachtete Zeit	Mittel
1	0	0	10 g	0	160 ccm	11", 10",9, 11", 11", 11	11"
	29,7%	14 g	9,852	+4,148	160	7,8, 7,6, 7,9, 7,8, 7,8	7,8
2.	0	0	12	0	197 ccm	11,3, 11,2, 11,2	11,2
	31%	17,4 g	12	+5,4	197 ccm	7,8, 7,6, 7,2, 7,4, 7,4	7,5
3	0	0	10,0	0	160 ccm	12, 13, 12, 13, 13	13
	32,0%	14,0	9,945	+4,055	160 ccm	6,8, 6,9, 6,9, 6,8, 6,8	6,8

Tabelle 2.

Nr.		Feuchtigkeit der Nitrozellulose	Gew. der Nitrozellulose: feucht	Gew. der Nitrozellulose: trocken	Wasser: in der Nitrozellulose	Wasser: zugesetzt	Aether-Alkohol	Viskosimeter: beobachtete Zeit	Viskosimeter: Mittel	Volumen der Luftblase
I	1)	0	0	22,2 g	0	0	110 ccm	248", 249",6, 248",4, 250	248"	3,5 ccm
	2)	29%	30 g	22,2	+7,8 g	0	110 ccm	131", 130",6, 135,1, 133,1, 130,3	131",5	ebenso
	3)	0	0	22,2	0	7,8 ccm	110 ccm	132", 132,6, 129,6, 130,8, 133	131",5	ebenso
II	1)	0	0	10	0	0	160 ccm	9",8, 9",1, 9",8, 9",8, 9",8	9",7	1 ccm
	2)	28%	14 g	10,08	+3,92 g	0	160 ccm	7",1, 7", 7", 7",2, 7"	7"	ebenso
	3)	0	0	10	0	3,9 ccm	160 ccm	7",8, 7",8, 7",8, 7",8, 7",8	7",7	ebenso
III	1)	0	0	14	0	0	230 ccm	10",6, 10",8, 10",7, 10",8, 10",8	10",7	1 ccm
	2)	28,87%	19,6 g	14	+5,6 g		230 ccm	7",6, 7",6, 7",8, 7",8, 7",8	7",6	ebenso
	3)	0	0	14	0	5,6 ccm	230 ccm	7",8, 7",8, 7",8, 7",8, 7",9	7",8	ebenso



denen der vorhergehenden Arbeit ergibt. Im übrigen werden für die Nitrierung die Bedingungen des § 1 innegehalten.

§ 3. Ändert sich bei Kollodiumpräparaten, die durch Auflösen gleicher Gewichte Nitrozellulose in gleichen Raumteilen Aetheralkohol hergestellt sind, die Viskosität, wenn die Menge des dem Lösungsmittel vorher zugesetzten Wassers sich ändert? Hier wurde die technische Nitrozellulose angewendet, die bei III in Tabelle 2 benutzt worden ist. Bei den Versuchen konnten nur sehr geringe Mengen Wasser verwendet werden, weil überschüssiges Wasser das Kollodium koaguliert.

Tabelle 3.

Gewicht der trockenen Nitrozellulose	Aether-Alkohol	Wasser zugesetzt ccm	Viskosimeter Lochblase 1 ccm Zeit	Mittel	Bemerkungen
22 g	148 ccm	0	260″ 261″,6 25 ″,2 263″,4 265″	262″,2	
22 g	148 ccm	7 ccm	165″,8 166″,6 167″,6 168″ 168″	166″	7 ccm Wasser + 22 g trockene Nitrozellulose entsprechen 29 g feuchter Nitrozellulose mit 24,14% Wasser
22 g	148 ccm	11 ccm	119″ 122″,8 122″,4 123″,6 121″,2 122″,8	121″,8	11 ccm Wasser + 22 g Nitrozellulose = 33 g feuchte Nitrozellulose mit 33,34% Wasser

Man kann klare Kollodiumlösungen herstellen durch Auflösen feuchter Nitrozellulose mit 36⅓ Wasser, es empfiehlt sich aber nicht über diese Grenze hinauszugehen. Die verwendete Nitrozellulose wurde in Alkohol getaucht, geschleudert, im Trockenkasten bei 65° getrocknet und unter einer Glocke über konzentrierter Schwefelsäure abgekühlt. Vergleicht man die Ergebnisse der Tabelle 3 mit denen unter III der Tabelle 2, die mit derselben Nitrozellulose erhalten worden sind, so bemerkt man, daß das Verhältnis der Viskositäten zwischen den wasserhaltigen und wasserfreien Kollodiumpräparaten fällt in dem Maße, wie die Verdünnung steigt. Das Verhältnis zwischen der Viskosität des Kollodiums 1 und des Kollodiums 3 der Tabelle 3 ist $\frac{262,2}{121,8} = 2,1$, während bei III der Tabelle 2 dies Verhältnis sich ergibt zu $\frac{107}{75} = 1,4$.

Die ersten Kollodiumpräparate enthalten 22 g trockene Nitrozellulose auf 148 ccm Aetheralkohol und sind 15,7%ig, die zweiten enthalten 14 g auf 230 ccm und sind 6%ig. Bei diesen Versuchen darf man nicht zu verdünntes Kollodium haben, weil sonst das Verhältnis = 0 werden kann, siehe Tabelle 4 die Ergebnisse mit dem Kollodium von 2,85%.

Tabelle 4.

Gewicht der trockenen Nitrozellulose	Aether-Alkohol	Wasser zu dem Lösungsmittel ccm	Viskosimeter Lochblase 1 ccm Zeit	Mittel	Bemerkungen
4 g	140 ccm	0	4″ 4″ 4 4 4	4″	
4 g	140 ccm	1,1 ccm	4″ 4″ 4 4 4	4″	4 g trockene Nitrozellulose + 1,1 ccm Wasser = 5,1 feuchte Nitrozellulose mit 21,57% Wasser
4 g	140 ccm	2,1 ccm	3″,9 3″,9 3,9 3,8 3,9	3″,9	4 g trockene Nitrozellulose + 2,1 ccm Wasser = 6,1 g feuchte Nitrozellulose mit 34,42% Wasser

Schlußfolgerungen. 1. Die größere Löslichkeit der feuchten Nitrozellulose rührt nicht daher, daß die Nitrozellulose ein Hydrat bildet, sondern nur daher, daß sie durch eingeschlossenes Wasser das Gemisch von Aether und Alkohol verdünnt.

2. Es macht wenig aus, ob dieser Wasserzusatz durch feuchte Nitrozellulose oder durch vorheriges Zugeben von Wasser zu dem Lösungsmittel geschieht.

3. Leicht hydratisierter Aetheralkohol löst besser als wasserfreier. Vom praktischen Gesichtspunkt darf man auch schließen, daß für die Erzielung von Kollodiumpräparaten von konstanter Viskosität bei gleicher Temperatur die Mengen trockener Nitrozellulose, Lösungsmittel und Wasser konstant bleiben müssen. S.

Referate.

Dr. L. H. Baekeland: Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte. (Vortrag VIII. Internationaler Kongreß New-York 1912. — Autoreferat.)

Die Bezeichnung „Phenolformaldehydkondensationsprodukte" ist etwas ungenau und ungebräuchlich, da diese Produkte auch ohne die Verwendung von wirklichem Formaldehyd, CH_2O, gewonnen werden können. Verschiedene Methylenverbindungen sind für diesen Zweck geeignet und es gibt mindestens einen Fall, in welchem eines dieser Produkte durch die Hydrogenisation der Carbonylgruppe von Salicylsäure mit nachfolgender Dehydrierung erhalten werden kann. — Es liegen Beweise dafür vor, daß die Kondensationsprodukte von dem sogen. „schmelzbaren Harz"-Typ Saliretinprodukte von verhältnismäßig einfacher Zusammensetzung sind, die durch Dehydrierung aus Phenolalkoholen gewonnen sind. Wenn diese Produkte rein sind und keinen Ueberschuß von Phenol enthalten, so werden sie unter der Einwirkung weiterer Wärme zu nichtschmelzbaren, unlöslichen Körpern polymerisiert, deren Stärke, Härte, physikalische und chemische Widerstandsfähigkeit erheblich weniger ausgesprochen sind, als diejenigen von „Bakelite C", und die durch einfache Erhitzung nicht in letzteres umgewandelt werden können. Wenn das Saliretin eine bestimmte Menge von überschüssigem Phenol enthält, dann lassen sich seine Schmelzbarkeit und Löslichkeit beliebig lange bei verhältnismäßig niedrigen Schmelztemperaturen erhalten, falls nicht das überschüssige Phenol abgetrieben wird, sei es durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, oder in anderer Weise durch Erleichterung der Abtreibung mittels eines Vakuums oder durch Ableitung mittels Dampf oder inerter Gase wie Wasserstoff. In letzterem Falle wird das von dem überschüssigen Phenol freigemachte Saliretin polymerisiert und wird unschmelzbar. Dieses polymerisierte Saliretin wird unter Einwirkung von Wärme entschieden weich, ohne in geschmolzenen Zustand überzugehen, und schmilzt in Aceton auf, ohne in Lösung überzugehen.

Das Kondensationsprodukt „C" von größter Stärke, Härte und Beständigkeit gegen physikalische und chemische Einwirkungen wird nur durch die Polymerisation von Produkten erhalten, in welchen mehr Methylengruppen eingeführt worden sind in der Form von Formaldehyd oder anderen Methylenverbindungen, wie Paraform, Hexamethylentetramin usw. Dieses Produkt „C" kann nach drei Methoden gewonnen werden: 1. Methode: Durch Reaktion einer ausreichenden Menge Formaldehyd oder äquivalenten Stoffs auf Phenol unter geeigneten Verhältnissen. Werden Phenol und Formaldehyd, oder Paraform verwendet, so ist die Anwesenheit kleiner Mengen von Basen von hohem technischen Wert, da sie die Sicherheit gewährt, daß die Reaktion, selbst wenn ein Ueberschuß von Phenol vorhanden sein sollte, in der richtigen Weise vor sich geht. Findet dagegen die Reaktion in einer sauren Lösung statt oder in Gegen-

statt von sauren Kondensationsmitteln, so zeigt sie Neigung, Produkte von dem schmelzbaren Saliretintyp zu bilden, namentlich, wenn ein Ueberschuß von Phenol vorhanden ist. Wird Ammoniak als Base verwendet, so wirkt diese zunächst auf das Formaldehyd ein und erzeugt Hexamethylentetramin, das beim Beginn der Reaktion aus der Masse entfernt werden kann. Das Hexamethylentetramin wirkt dann weiter auf das Phenol und bildet unter Entwicklung von Wasser das Schlußprodukt unter Wiederentwicklung des Ammoniaks. Mit anderen Worten, Hexamethylentetramin kann an Stelle von Formaldehyd und Ammoniak verwendet werden. 2. Methode. Durch Einwirkung von Formaldehyd oder seinem Aequivalent auf Phenol-Alkohol. Um das beste Produkt zu erzielen, soll die Menge des [illegible] 3. oder [illegible] Methode. Diese ist der 2. Methode ähnlich, mit dem Unterschied [illegible] Diese Stoffe [illegible] Phenol auf eine ungenügende Menge Formaldehyd darstellen, das dabei ein schmelzbares Saliretinharz [illegible] Abscheidung von Wasser durch chemische Kondensation. Dieses Saliretinharz wird [illegible] mit Formaldehyd, Paraform, Hexamethylentetramin oder anderen geeigneten Stoffen gemischt und erhitzt, wobei weiteres Wasser [illegible] Hexamethylentetramin benutzt werden, [illegible] Ammoniak abgeschieden wird. Bei allen diesen Prozessen sind die Reaktionen exothermisch. Große Mengen Wärme werden freigemacht, erstens bei dem Kondensationsprozeß und sodann bei dem Polymerisationsprozeß. Diese Wärme entwickelt große Mengen von gasigen Produkten, die [illegible] Im Falle Hexamethylentetramin benutzt wird, können die Gase [illegible] Formaldehyd, Wasserdampf oder Ammoniakgas [illegible] In Fällen, in welchen es sich um dünne Schichten handelt, treten sie nicht so sehr hervor, dagegen entwickeln sie sich bei den [illegible] Formen angewendeten hohen Temperaturen in sehr [illegible] Menge. Die [illegible] durch geeigneten Gegendruck in der Presse oder auf andere Weise vermieden werden. Zusatz von geringen Mengen Aceton [illegible] Alkalien [illegible] Gefahr [illegible] Minimum. Wie diese Kondensationsprodukte [illegible] Härte und allgemeinen Beständigkeit durch den Mangel an Biegsamkeit charakterisiert und leicht durch Stoß zerbrechen. Die Einverleibung von faserigen Körpern, z. B. von Holzfaser, Holzstoff [illegible] Eigenschaften [illegible] Stoffe modifizieren die durch Stoß [illegible] Erschütterungsstöße [illegible] und ebenso die Sprödigkeit erheblich und verbessern zur gleichen Zeit die [illegible] Eigenschaften. Die gleichzeitige Anwendung von Hitze, Wärme und Druck [illegible] gestattet verschiedenartige technische Verwendungen, die sonst [illegible]

A. Dubosc: Kalziumkarbid, Azetaldehyd und die Synthese des Kautschuks (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 9, S. 6713 bis 6717 1912.)

Es ist bekannt, daß sich Azetylen unter der Wirkung von Quecksilbersalzen sehr leicht in Azetaldehyd umwandelt $CH \equiv CH + H_2O = CH_3 - C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$ Die Unkosten dieses Verfahrens sind sehr geringe und da 100 Kilo Karbid etwa 60 Kilo Azetaldehyd liefern, so würde sich der Preis des letzteren auf 40—45 Francs pro 100 Kilo zu stehen kommen. Unter diesen Verhältnissen erscheint eine Synthese des Kautschuks praktisch möglich und seine Herstellungskosten würden [illegible] nach der Methode von Perkin der [illegible] Butyl- und Amylalkohol [illegible] welche Alkohole nach der Fernbach'schen Methode aus Stärke durch Vergärung erhalten werden können. Ausgehend vom Azetaldehyd würde sich das Verfahren folgendermaßen darstellen: Azetaldehyd wandelt sich unter der Wirkung verdünnter Kaliumkarbonatlösung durch Kondensation in Aldol um: $CH_3CHO + H_2O = CH_3CH(OH)_2$ (Aethandiol)

$$CH_3C\begin{matrix} OH \\ H \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix} - CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = (CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}) + H_2O.$$

(Butandiol)

Unter Wasserverlust geht dieser Körper in Aldol über $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$. Vom Aldol gelangt man dann durch Reduktion zum entsprechenden Glykol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ das in Gegenwart von Salzsäure Dichlorbutan — 1.3 — bildet: $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Behandelt man diese Verbindung bei 400° mit pulverisiertem kaustischem Soda oder Natronkalk, der mit Kieselsäure gesättigt ist, so gibt sie Butadien unter Chlorverlust $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl + 2 NaOH = 2 NaCl + 2 H_2O + CH_2 = CH \cdot CH = CH_2$. Nach diesem Verfahren geben 2 Moleküle Azetylen ein Molekül Butadien und 170—180 Kilo Kalziumkarbid würden also 50 Kilo Butadien liefern. Nimmt man eine Ausbeute von nur [illegible] an, so würde man für 100 Kilo Kautschuk 1400 Kilo Karbid nötig haben. Dieses Rohmaterial kostet ca. [illegible] Centimes pro Kilo. Nach alledem erscheint dieser Prozeß für die technische Ausnutzung geeignet.

W. H. Perkin: Die Herstellung und Polymerisation des Butadien, Isopren und ihrer Homologen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6615, 6697—[illegible], 1912.)

G. Flamant: Schwierigkeiten bei der technischen Herstellung des synthetischen Kautschuks. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6612—6615, 1912.)

Verf. zweifelt an der Möglichkeit, dem synthetischen Kautschuk dieselben Qualitäten zu verleihen, wie sie der Naturgummi besitzt.

A. Frenod: Die rationelle Ausbeutung der Kautschukkolonien durch industrielle Verwertung der Rinde. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6617—6618, 1912.)

A. Frenck: Die Ausnutzung der Funtumia elastica. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6626, 6632, 1912.)

Chévenne und Haim: Die Kautschuke der Pflanzungsgesellschaft Sangha-Oubangui. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6714—6716, 1912.)

Mechanische Versuche mit Proben dieser Pflanzungsgesellschaft.

A. Dubosc: La Tiass, eine kautschukliefernde Frucht. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6722, 1912.)

La Tiass ist die Frucht einer in Venezuela [illegible] Liane, die in ihrer Form einer Kalebasse ähnlich und die beim Zerbrechen eine große Menge koagulierten Kautschuk liefert. Durch Zerkleinern der Früchte erhielt der Verfasser nach Extraktion mit Chloroform und Fällung der Lösung mit Alkohol Aceton einen weißen Kautschuk, der sich rasch an der Luft schwärzte, etwas klebrig war und eine [illegible] Elastizität besaß. Der Kautschukgehalt der Frucht scheint [illegible] zu liegen.

R. Ditmar: Veränderung des Erweichungspunktes der Guttapercha durch Zusätze. (Gummiztg. 27, S. 304—305, 1912.)

Der Verf. gibt einige Richtungen an, wie dem für den Praktiker so wichtige Erweichungspunkt systematisch verändern läßt. Eine Erhöhung des Erweichungspunktes erhält man nach der allgemein üblichen Methode durch Entharzen oder teilweise Entharzung der Guttapercha. Den Gutta-Kohlenwasserstoff ist in der [illegible] Phase Harz suspendiert; entzieht man nun die Suspension das Suspensionsmittel, so erhöht man den Erweichungspunkt der suspendierten Materie, der Gutta, die einen höher liegt als der des Harzes. Die Methode hat den Nachteil, daß entharzte Guttapercha viel leichter oxydiert als harzhaltige. Ueber das Maximum des Erweichungspunktes der Gutta, kann man aber leicht durch Herstellung eines [illegible] Suspension hinauskommen, indem man in das polydisperse System (Gutta + die verschiedenen Harzarten) eine [illegible] disperse Phase hinein suspendiert. Wählt man zur Guttapercha Zusätze von hohem spezifischem Gewicht, also geringem Volumen, so ist die Wirkung der Erweichungspunkterhöhung im allgemeinen eine bei weitem schwächere, als wenn man voluminöse Zusätze anwendet. Die angewandte Menge des spez. Zusatzes resp. das Verhältnis zwischen dem einzelnen Zusatz und der Guttapercha ist von wesentlichem Einfluß auf die Höhe des Erweichungspunktes. Der Verf. zeigt in Versuchen mit 2 verschiedenen Guttasorten, daß die oben angeführten Annahmen im wesentlichen zutreffen.

C. Beadle und H. Stevens: Abreibetest für Kautschuk. (Gummiztg. 27, S. 147—148, 1912.)

Verf. beschreiben ein Verfahren für Abnutzungsversuche an Gummimischungen, das im großen und ganzen dem von K. Memmler und A. Schob (Gummiztg. 27, Nr. 2, 1912) angegebenen gleicht. Der Apparat besteht aus einem umwandfreien zylindrischen Metallbehälter von 10 cm Höhe und 6,5 cm Breite, der fast bis oben hin mit Schmirgelpulver gefüllt ist. Das Gefäß wird durch das Wasser im Mittel auf bestimmter Temperatur während des Versuchs gehalten. Die Kautschukprobe stellt einen Zylinder von 20 mm Durchmesser und 20 mm Höhe dar. Durch ihn geht senkrecht eine 10 mm weite Bohrung hindurch und durch diese Bohrung ist eine Welle geführt, die in der Verlängerung nach oben direkt mit der Welle eines Elektromotors in starrer Verbindung steht, durch dessen Drehung die Probe eine bestimmte Zeit im Schmirgel bewegt wird. Auch die Verfasser vergleichen gleichkörnigen Schmirgel. Die Abnutzung der Probe wird durch Ermittlung des Gewichts vor und nach dem Versuch festgestellt. Der Hauptunterschied in ihren Angaben und denen von Memmler und Schob liegt in der Umdrehungszahl. Während die letzteren nicht über 125 Umdrehungen pro Minute für Proben von 40 mm Durchmesser hinausgehen, beträgt bei Beadle und Stevens die Umdrehungszahl 250 Umdrehungen in der Minute unter entsprechenden Bedingungen.

Reparieren von Hartgummigegenständen. (Gummiztg. 27, S. 1[illegible], 1912.)

Ein Vulkanisierkessel für Radreifen. (Gummiztg. 27, S. 187, 1912.)

W. Esch: Die Fabrikation nahtloser Gummiwaren. (Gummiztg. 27, S. [illegible]—209, 1912.)

Kautschukmarktbericht über das III. Quartal 1912. (Gummiztg. 27, S. 201, 1912.)

Die Herstellung von Paraplatten. (Gummiztg. 27, S. 286 bis 288, 1912.)

Technisches vom Autopneumatik. (Gummiztg. 27. S. 333 bis 334. 1912.)

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. (Kolloidchem. Beihefte 11. S. 191 bis 193. 1912.)

Die Verfasser berichten über Versuche, die dem Studium der Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefel in Lösung bei höheren Temperaturen dienen sollen. In einem Thermostaten für höhere Temperaturen, der mit Thermoreguliator, Rührwerk und Ölfüllung ausgestattet war, befanden sich Glasröhrchen von je etwa 200 ccm Inhalt. In diese wurden die Reaktionsgemische hineingegeben. Als Lösungsmittel diente Steinkohlen-Kumol, der gutes Lösungsvermögen für Schwefel und Kautschuk besitzt. Als Versuchsmaterial wurde Plantagenparakautschuk genommen. Zu der Kautschuklösung von immer gleichem Kautschukgehalt wurden wechselnde Mengen Schwefel (1—4 g entsprechend 33%—80% Schwefel) gegeben und die Kautschuk-Schwefel-Kombinationen bei 130° verschieden lange Zeit erhitzt. Das Ergebnis der Versuche war, daß unabhängig von der Größe der angewandten Schwefelkonzentration als Endpunkt ein und derselbe braunschwarze pulverige Körper mit einem Gehalt von etwa über 32% gebundenem Schwefel erhalten wurde, der also der Formel der Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$ entsprechen würde. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Verbindung bildet, war um so größer, je größer die Anfangskonzentration des Schwefels war.

Pearson: Der synthetische Kautschuk. (India Rubber Journal 44. S. 21 u. 1. 1912.)

B. Paul: Kautschuk aus Unkraut von Ohio. (India Rubber Journal 1912. S. 352.)

Verfasser berichtet über Versuche, aus den Unkräutern von Ohio, die der Klasse Asclepiadaceae und Apocynaceae angehören, den in ihren enthaltenen Kautschuk zu isolieren. Da der Kautschukgehalt dieser Pflanzengattungen sehr gering ist und der gewonnene Kautschuk in Qualität minderwertig ist, hat er für die Technik keinen Wert.

F. Frank: Die Geschichte des synthetischen Kautschuks. (India Rubber World 1912. S. 350—351.)

Bücher-Besprechungen.

Die wirtschaftlichen Kräfte Deutschlands. Herausgegeben von der Dresdener Bank in Berlin. 1913.

Bekanntlich haben die deutschen Großbanken viel größeren Anteil an der Entwicklung unserer Industrie, wie in den meisten anderen Staaten. Die — mit einem Kapital von 200 Millionen Mark arbeitende — Dresdener Bank hat anläßlich ihres 40jährigen Bestehens vorliegende Broschüre erscheinen lassen, in der auf drei Druckbogen grundlegendes statistisches Material über die finanziellen, wirtschaftlichen und allgemein kulturellen Kräfte Deutschlands in übersichtlichen Tabellen zusammengetragen und mit knappen Erläuterungen versehen sind. Die Broschüre gibt ohne jede Ausschmückung lediglich allerorts belegten Tatsachenmaterial aus authentischen Quellen. Es sind zunächst die hauptsächlichsten Daten zusammengestellt über die Bevölkerung, die Staatsfinanzen, die militärischen Aufwendungen und den allgemeinen Volkswohlstand. Es folgt eine statistische Darlegung der wichtigsten Produktionsverhältnisse in Landwirtschaft und Industrie. Danach werden Handel, Verkehr, Bankwesen, Börse, Genossenschafts- und Versicherungswesen in gleicher Weise behandelt. Den Schluß bilden einige ziffernmäßige Angaben über den Stand der allgemeinen Volksbildung in Deutschland. Die gut ausgestattete, teilweise auch die Verhältnisse unserer Nachbarländer berücksichtigende Broschüre wird von der Dresdner Bank allen maßgebenden Interessenten gratis zur Verfügung gestellt.

Die Naturwissenschaften. Wochenschrift für die Fortschritte der Naturwissenschaft, der Medizin und der Technik. (Zugleich Fortsetzung der von W. Sklarek begründeten Naturwissenschaftlichen Rundschau.) Herausgegeben von Dr. Arnold Berliner und Dr. Curt Thesing. — Verlag von Julius Springer in Berlin. — Preis Mk. 24.— per Jahr.

Das Programm der Zeitschrift besteht darin, jeden auf einem Spezialgebiet der Naturforschung Tätigen über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften zu unterrichten. In Heft 1 finden wir folgende Aufsätze: „Naturwissenschaften und Biologie" von Prof. Dr. Oskar Hertwig, Berlin. — „Arzt und Naturwissenschaften" von Prof. Dr. W. His in Berlin. — „Einheit der elektrischen Erscheinungen" von Prof. Dr. Richarz in Marburg. — „Die Beziehungen der Mikroorganismen zur Verdauung" von Prof. Dr. Zuntz in Berlin. — „Die Molekularluftpumpe" von Dr. W. Gaede in Freiburg. — „Flammenlose Gasheizung als neues Heizverfahren" von Prof. Jüptner in Wien. — „Biologische Probleme" von Prof. Dr. Kassowitz in Wien. — „Der mathematische Unterricht in Deutschland" von Prof. Dr. Gutzmer in Halle. — „Die Wege zum künstlichen Kautschuk" von Dr. S. Ditmar in Graz. ..

Die soeben erschienene Februarnummer der Zeitschrift „**Der Tropenpflanzer**", Organ des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees, wirtschaftliche Ausschuß der Deutschen Kolonialgesellschaft, Berlin, Unter den Linden 43, bringt an erster Stelle einen Aufsatz von Dr. S. V. Simon, Göttingen, „Experimentelle Untersuchungen über die Entstehung von Gefäßverbindungen bei Hevea brasiliensis" mit besonderer Berücksichtigung der Latexproduktion, die Neubildung der Rinde an den Zapfstellen, sowie das Verhalten der Reservestoffe im Stamme. Der Verfasser macht an Hand in Buitenzorg ausgeführter Versuche darauf aufmerksam, daß zur Auffindung besserer Zapfmethoden nicht nur das rein praktische Ziel der Kautschukgewinnung beachtet werden müsse, sondern auch theoretische Fragen zu berücksichtigen seien. Er weist die Notwendigkeit hervor, derartige Untersuchungen auch in rein physiologischer Hinsicht zu vertiefen und insbesondere auf die Ermittlung des Einflusses der Zapfung auf die gesamten Leben des Baumes auszudehnen. Die Ausführungen des Verfassers geben auch dem Praktiker in unseren Kolonien wichtige Fingerzeige. In einem weiteren Aufsatz behandelt Dr. W. F. Bruck die Gefahren des Entwertens von Bleichgewebsfasern, welches auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen ist und gibt Ratschläge zur Verhütung dieser Erscheinung. Ferner gibt Ch. Bödinghaus, Stuttgart-Colombo einen Ueberblick über die Entwicklung des Kautschukmarktes in Ceylon und des Cinchona-Marktes in Java im Jahre 1912. Des weiteren enthält die Nummer kleinere Abhandlungen über die Ausfuhr Kameruns 1911, den Kautschukmarkt im 4. Quartal 1912, über Borkenkäfer, welche tropische Nutzpflanzen beschädigen, sowie eine Menge kleinerer Mitteilungen aus dem Gesamtgebiet der tropischen und subtropischen Agrikultur. — Dieser Nummer ist als Beiheft 2 eine ausführliche Arbeit über die Baumwolle in Aegypten und im anglo-ägyptischen Sudan von Moritz Schanz, Chemnitz, beigegeben, welcher als Vertreter des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees an der Studienreise der International Federation of Master Cotton Spinners and Manufacturers Association nach Aegypten 1912 teilnahm und auch den Sudan daraufhin zwecks Studiums der dortigen Baumwollkultur. Der Verfasser behandelt hier in gründlicher und erschöpfender Weise die Baumwollkultur und den Baumwollhandel beider Länder. Bei dem jetzt in aufsteigender Linie sich befindenden Baumwollbau der afrikanischen Kolonien wird die Schilderungen für jeden Interessenten lehrreich.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

Britisches Patent Nr. 12039 v. J. 1912. Henry Dreyfus in Paris. Lösungsmittel für Zelluloseester für die Herstellung von Kinematographenfilms. Als Lösungsmittel für Zelluloseester, besonders Zelluloseacetat für die Herstellung plastischer und dergleichen Stoffe werden Glycerinäther verwendet, und zwar solche, die dadurch entstehen, daß im Glycerin eine oder mehrere Hydroxylgruppen durch ein oder mehrere Alkohol- oder Phenolradikale ersetzt sind, oder auch Glycidäther, oder Phenoläther des Glycidols, in welchen eine oder beide der verbleibenden Hydroxylgruppen durch ein saures Radikal ersetzt sind. Verwendbar sind z. B. die durch Einwirkung von α- oder β-Dichlorhydrin auf Phenolnatrium erhältliche Diphenylglycerinäther, das durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Natriumphenolat erhältliche Phenylglycid, die Chloracetate des Diphenylglycerinäthers, die durch Einwirkung von α- oder β-Dichlorhydrin auf gechlortes Phenolnatrium erhalten werden, die Dikresylglycerinäther, die man durch Einwirkung von α- oder β-Dichlorhydrin auf Nitrokresolnatrium gewinnt. Die Verbindungen haben den Vorteil, erst bei hoher Temperatur zu verdampfen und wenig oder gar nicht in Wasser löslich zu sein. S.

Britisches Patent Nr. 26532 v. J. 1911. Edmund Knecht, Dr. Alfred Paul und Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester. Verbesserungen in der Herstellung von Lösungsmitteln für Zellulose. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung einer wässrigen Lösung von ammoniakalischem Kupferoxydhydrat. Man hat solche Lösungen bisher hergestellt aus metallischem Kupfer in Form von Kupferschnitzeln oder -Spänen, gefälltem Kupfer oder Kupferpulver, die man mit Ammoniak in Gegenwart von Luft behandelte. Man hat aber bisher nicht vorgeschlagen, Kupfer zu verwenden, welches durch ein Reduktionsverfahren gefällt ist. Nach der vorliegenden Erfindung wird Kupfer in unendlich viel feinerer Verteilung als bisher dadurch für die Herstellung einer Kupferlösung nutzbar gemacht, daß es aus einem geeigneten Kupfersalz oder aus der Lösung eines solchen Salzes durch ein lösliches reduzierendes Mittel gefällt und dann mit Luft oder einem anderen Oxydationsmittel und Ammoniak in Gegenwart von genügend Wasser behandelt wird. Man erhält so Kupferhydratlösungen in sehr viel kürzerer Zeit als wenn man metallisches Kupfer in anderer Form behandelt, man erhält auch Lösungen mit größerem Gehalt an Kupfer und daher größerer Lösungsfähigkeit. Es wird z. B. eine Kupfersulfatlösung durch Titansulfat reduziert, oder es werden z. B. 100 Teile gemahlenes Kupfersulfat mit 800 Teilen einer 20%igen Titansulfatlösung verwendet. Statt der Titansalze lassen sich auch andere niedere Metalloxyde verwenden, welche Kupfersalze reduzieren, z. B. Chromoxydulsalze. Der erhaltene hellrote Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und mit einer starken Ammoniaklösung und mit Luft behandelt. Das bei der Reduktion oxydierte Metall wird wieder reduziert z. B. elektrolytisch. S.

Britisches Patent Nr. 26533 v. J. 1911. Edmund Knecht, Dr. Alfred Paul und Peter Spence and Sons Ltd. in Man-





menthalten der Kautschuk durch Fällung ausgeschieden. Die Lösung enthält den Kautschukfermenit. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44445. Arthur George Bloxam in London. Verfahren zur Herstellung eines dem Kautschuk oder Guttapercha ähnlichen Produktes. Man unterwirft den Milchsaft von Kautschukpflanzen der Einwirkung eines aktiven proteolytischen Fermentes in einer alkalischen oder neutralen Lösung und setzt diejenige Gemisch von dieser Lösung zu bei einer Temperatur von etwa 45° in Gegenwart eines oxydierenden Substanz (Sauerstoff). K.

Schweizerisches Patent Nr. 44495. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Isopren wird unter Zusatz sehr geringer Mengen Schwefel als einer die Polymerisation befördernden Mittels vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44744 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus Isopren erhältliche kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51747 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus Isopren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44748 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus $\beta\gamma$-Dimethylerythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44749 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus $\beta\gamma$-Dimethylerythren erhältliche kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44740 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren und $\beta\gamma$-Dimethylerythren erhältliche kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44741 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren und $\beta\gamma$-Dimethylerythren erhältliche kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

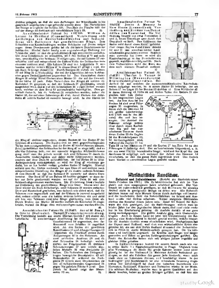
Schweizerisches Patent Nr. 54744 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren und $\beta\gamma$-Dimethylisopren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44746 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Erythren, Isopren und $\beta\gamma$-Dimethylerythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44747 (Zusatz zum Patent Nr. 44443). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Isopren und Erythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1024436. Andrew Sodolas in Wardington (Columbia). Maschine zum Formen und Vulkanisieren von Gummiwaren. Auf einem um eine horizontale Achse drehbaren Träger 1 sind mehrere Formen angeordnet, die aus einem Oberteil 2 und zwei Seitenteilen 3 bestehen und einen Laden 4 mit dem zu formenden Gummischuh 5 umschließen. Der hohle Oberteil 2 sitzt an einem Arm 6, der um Achse 7 gedreht werden kann, indem die mit ihm verbundene Stange 8 mittels Zugstange 9 durch den Kolben 10 zugezogen wird. Hierbei greift die Verzahnung 11 in die Zahnstange 12, durch deren Verschiebung die Seitenteile 3 der Form auseinandergeklappt werden. Pufferfedern 13 und 14 bewirken, daß die Formteile beim Schließen der Form ohne harten Schlag aufeinanderstoßen. Der Leisten 4 wird von der hohlen Stange 15 eines Kolbens 16 getragen, so daß der Gummischuh 5 gegen den Oberteil 2 gepreßt wird, sobald Druckluft unter den Kolben 16 gelassen wird. Auch der Kolben 16 wird durch Druckluft in der einen Richtung bewegt, während die entgegengesetzte Bewegung durch Feder 17 bewirkt wird. Die Druckfeder 17 schiebt dementsprechend den Kolben 16 zurück, dadurch wird zunächst der Oberteil 2 abgehoben, sodann werden die Seitenteile 3 zur Seite gedreht und die Form ist zur Entnahme des fertigen und Einführung eines rohen Schuhes geöffnet. Nach dem Einbringen wird die Form wieder geschlossen und der Träger 1 um einen von der Anzahl der Formen abhängigen Winkel gedreht, so daß eine neue Form in die oberste Stellung gebracht wird. Die Anordnung ist derart getroffen, daß der Schuh völlig vulkanisiert ist, wenn die Form eine ganze Umdrehung ausgeführt hat, es ist daher ein kontinuierliches Arbeiten möglich. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1028816. Jeremiah L. Mahoney in New Haven (Connecticut). Vorrichtung zum Herstellen von Wärmflaschen aus Kautschuk. Bei Wärmflaschen aus Kautschuk, welche in Formen vulkanisiert werden, wird der der Innere der Flasche nach Bedarf Dorn durch ein am unteren Ende vorgesehenen Schlitz entfernt, welcher nachträglich geschlossen wird. Hierzu dient eine aus den Platten 26 und 27 bestehende Form, die das Ende der Flasche aufnimmt, nachdem der Schlitz durch ein mit der üblichen Aufhängeöse versehenes Einsatzstück aus Kautschuk verschlossen ist. In dieser Form wird das Einsatzstück aufvulkanisiert. Das erforderliche Anpressen des Gegenstandes an die Form wird durch eine Preßstange 32 bewirkt, deren eines Ende in die Aussparung 41 eines in die Flasche durch den Hals eingeführten Querstückes 33 eingreift, während das andere Ende sich gegen eine Druckschraube 47 legt, die mittels Handrad 38 gedreht wird. Die Stange 32 ist zwischen den Stücken 43 geführt und in den Stücken 41 ein Stift 44



Wirtschaftliche Rundschau.

Fabriken bekamen sich gute Orders hatten. Im Berichtsjahre hat man in Italien begonnen, große Mützenknöpfe in Hornersatzform herzustellen. Nach diesem Artikel war starke Nachfrage und bis wenige Spezialfabriken waren das ganze Jahr hindurch nicht imstande, alle vorhandenen Aufträge auszuführen. Die Bijouteriebranche ist hauptsächlich auf den Export angewiesen und leidet schon seit Jahren unter den ungünstigen Handelsverträgen und Zollverhältnissen. Ganze Länder sind dadurch vollständig ausgeschlossen, welche früher zu den größten Abnehmern gezählt werden konnten. Die Arbeiterverhältnisse waren auch im Berichtsjahre wieder ruhig geregelt. Da auch am Jahresschluß ein Abflauen der Aufträge nicht festzustellen ist, so glaubt man auch für das nächste Jahr mit guter und lohnender Beschäftigung in der Zelluloid- und Zelluloidwarenbranche rechnen zu können.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld. Die Aktien dieser Gesellschaft sind im Laufe der Januar von 645 auf 655,75 pCt. gestiegen, offenbar im Zusammenhang mit der erst Ende letzter Woche bekanntgewordenen Tatsache, daß die Differenzen zwischen dieser Gesellschaft und den Vereinigten Kunstseidefabriken geschwunden haben, durch einen Vergleich erledigt worden sind. Dieser Vergleich ist insofern für die Vereinigten Glanzstoffabriken vorteilhaft, als die Prozesse der Kunstseidefabrik gegen die Gültigkeit der Viskosepatente den Glanzstoffabriken zurückgezogen worden sind, und der Kunstseidefabrik das Recht zuerkannt wurde, gegen eine Lizenzgebühr Kunstseide nach dem Viskoseverfahren herzustellen. Ferner werden sich die Glanzstoffabriken insofern an der Wiederaufrichtung der Kunstseidefabriken beteiligen, als sie sich bereit erklärt haben, denjenigen Teil der nach der Sanierung von der Kunstseidefabrik auszugebenden 3 Mill. Mk. neuen Aktien zu übernehmen, der von deren Aktionären nicht bezogen worden ist. — Wird so durch den Vergleich mit der Kunstseidefabrik für die Vereinigten Glanzstoffabriken eine sichere auch in mancher Hinsicht vorteilhafte Rechtslage geschaffen, so hat doch die Börse in einer Hinsicht an die Einigung mit der Kunstseidefabrik Hoffnungen geknüpft, die in den tatsächlichen Verhältnissen nicht begründet sind. An der Börse wurde nämlich davon gesprochen, daß im Hinblick auf die von der Kunstseidefabrik angestrengten Prozesse seitens der Glanzstoffabriken Sonderrückstellungen in Höhe von 4 Mill. gemacht worden wären, die nun durch die Beilegung der Prozesse frei geworden seien, und diese Börsengerüchte sind auch in die Presse übergegangen. Ein Studium der Geschäftsberichte der Gesellschaft zeigt aber, daß die Annahme der Börse falsch ist. Die Sonderrücklage von 4 Mill. M. ist von der Gesellschaft bereits seit dem Jahre 1902 oder 1903 angesammelt worden, und sie hatte ihre jetzige Höhe von 4 Mill. Mk. bereits erreicht, als im Jahre 1911 die Viskose-Patente gleichzeitig mit den Donnersmarckschen Kunstseide- und Acetatwerken in Sydowsaue bei Stettin erworben wurden. Für das Jahr 1911, in dem dieser Erwerb stattgefunden hatte, ist eine Dotierung des Sonderrücklage gerade nicht mehr vorgenommen worden. Es handelt sich also bei den 4 Mill. Mk. nicht um einen Prozeßreserve, sondern um eine allgemeine Rücklage und infolgedessen kann von einem „Freiwerden" dieser Reserve nicht gesprochen werden. Entstanden ist die falsche Version offenbar durch mißverstandene Berichte über einen Vorgang in der letzten Generalversammlung. Damals hatte Rechtsanwalt Dietzel beantragt, mit Rücksicht auf die noch schwebenden Prozesse aus dem Reingewinn des Jahres 1911 1 Mill. Mk. den Reserven zuzuführen. Der Vorsitzende hatte darauf erklärt, daß in der Bilanz bereits eine Sonderrücklage von 4 Mill. Mk. eingestellt sei, die für alle Eventualitäten völlig ausreiche. An diese Äußerung hat man sich an der Börse offenbar erinnert, und irrtümlich geglaubt, daß es sich bei der allgemeinen Sonderrücklage um eine Prozeßrücklage für die Viskose-Prozesse gehandelt habe. (B. Tagbl.)

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Frankfurt a. M.-Kelsterbach. Angesichts der angekündigten Sanierung der Gesellschaft erscheint ein kurzer Rückblick auf die bisherige Geschichte des Unternehmens angezeigt. Errichtet wurde die Gesellschaft im Jahre 1901 behufs Vereinigung der Chardonnet-Seidenfabrik Spreitenbach und der Lehner Kunstseidefabrik Glattbrugg, sowie zur Durchführung des Baues bis von dem Glattbrugger Werk in Angriff genommenen deutschen Fabrik in Bobingen bei Augsburg. Das ursprünglich auf Mk. $2^1/_2$ Mill. bemessene Aktienkapital wurde im Jahre 1903 auf Mk. 3 Mill., 1905 auf Mk. $3^1/_2$ Mill. und 1906 auf seinen heutigen Stand von Mk. 3,63 Mill. erhöht. Mit diesen Kapitalerhöhungen war im Jahre 1903 der Ankauf der Süddeutschen Waggonfabrik Kelsterbach verbunden, wohin die Gesellschaft ihren Hauptbetrieb verlegte, während der Betrieb in Glattbrugg vor mehreren Jahren und in Bobingen vor kurzem eingestellt wurde. Im Jahre 1905 wurde die Errichtung einer Kunstseidefabrik in Italien beschlossen und im Jahre 1906 erwarb die Gesellschaft das gesamte Vermögen der Aktiengesellschaft für Kunstlederfabrikation in Mannheim. In den ersten Jahren arbeitete die Gesellschaft mit großem Erfolge. Nachdem für 1901 eine Dividende von 5 Proz. verteilt worden war, erhöhte sich das Aktienerträgnis in 1901 auf 6 Proz., 1902 auf 9, 1903 auf 18 Proz., und in 1904 und 1905 erreichte es seinen Höhepunkt mit je 25 Proz. Inzwischen waren im Jahre 1902 die Aktien zum Kurse von 125 Proz. durch die Darmstädter Bank an der Frankfurter Börse eingeführt worden. Der Kurs hatte sich Ende 1905 auf 515 Proz. erhöht. Dann aber setzte der Niedergang ein. Anfangs vollzog er sich langsam, da für 1906 noch 20 Proz. und für 1907 18 Proz. Dividende verteilt werden konnten. Für 1908 aber ging das Aktienerträgnis weiter auf 12 und für 1909 auf 5 Proz. zurück und seitdem sind die Aktien

überhaupt dividendenlos geblieben. Dabei ergab sich für 1910 ein Verlust von Mk. 1 [illegible] und für 1911 ein neuer Verlust von Mk. [illegible], wodurch die in den guten Jahren angesammelten Reserven bis auf einen Rest von Mk. 214 [illegible] aufgezehrt wurden. Der scharfe Niedergang des Unternehmens hatte seine Ursache hauptsächlich darin, daß andere Kunstseidefabriken aufkamen, die nach anderen besseren Verfahren arbeiteten. Zunächst suchte die Gesellschaft Ersatz in anderen Artikeln. Es wurden neue Produkte aufgenommen und man nahm Kunstleder noch Roh-Gewebe und künstliches Roßhaar. Ferner wurden Versuche mit Emulsion für Farbenphotographie gemacht. Diese Versuche waren zum Teil sehr kostspielig, ihr Erfolg stand aber nicht in einem gutem Verhältnis zu den erwarteten Mühen und Kosten. Jedenfalls gelang es nicht, die Gesellschaft auf eine breitere Fabrikationsbasis zu stellen und sie von der Entwicklung des Geschäftes in dem Hauptartikel, der Kunstseide, unabhängig zu machen. In diesem Hauptartikel aber gestaltete sich die Geschäftslage für das Unternehmen in den letzten Jahren dauernd ungünstiger. Hauptsächlich mag daran wohl die Schuld der hohe Preis für Spiritus, der das Gesellschaft ihre Konkurrenzfähigkeit in außerordentlichem Maße erschwerte, tragen, der Preis des Spiritusverbrauchs bei der sie nicht einmal im Preise des aus ihr anzulegenden Spiritusgeschäfts hatte. Das erteilte nun auch im Nachteil gegenüber der ausländischen Konkurrenz, die sich wesentlich niedrigere Spirituspreisen rechnen und deshalb trotz des Zolles ihre Ware auf den deutschen Markt werfen konnte. Weit stärker war aber offenbar die Konkurrenz, die ihr durch die deutschen Viskose-Fabriken erwuchs, sodaß sie sich entschloß, das Chardonnet-Verfahren zu verlassen und ebenfalls zum Viskose-Verfahren überzugehen, um sich vom Spiritus vollständig unabhängig zu machen. Daraus ergaben sich für sie aber nicht nur sehr kostspielige Neuanschaffungen und Umänderungen, sondern daneben auch Prozesse, die zum Teil nicht zu Gunsten der Gesellschaft ausgegangen sind und ihre Tätigkeit nach dem neuen Verfahren stark hemmten. Die Gesellschaft hat sich nun ein eigenes Verfahren patentieren, das sie unter dem Namen „Lunaseide" auf den Markt brachte und von dem man gute Erfolge erhoffte, weil angeblich die Qualität mancher Konkurrenzprodukte bisher nicht voll erreicht zu sein scheint, so daß sie erst mit der Zeit ein [illegible] Fabrikat hätte liefern können. Unter diesen Umständen hat die Gesellschaft, nachdem kurz zuvor ein Direktionswechsel stattgefunden hat, sich jetzt auf die bereits skizzierte Kombination mit den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld eingelassen, die bekanntlich das Henckel Donnersmarcksche Viskose-Patent erworben haben. Dabei wird eine tiefgreifende Sanierung der Gesellschaft verbunden, durch Zusammenlegung der Aktien von 3 zu 2. Das ergibt für die Gesellschaft einen Buchgewinn von Mk. 2,19 Mill., der nach Beseitigung der Unterbilanz die Anschaffungen der Chardonnet-Einrichtungen, sowie sonstige Abschreibungen ermöglichen wird. Wieweit sich auf die Warenbestände, die sich Ende 1911 auf Mk. 1,5 Mill. beliefen, Abschreibungen erforderlich sein werden, läßt sich nicht erkennen. Durch die beabsichtigte Wiedererhöhung des Aktienkapitals auf Mk. 3 Mill. fließen der Gesellschaft Mk. 1,64 Mill. neue Mittel zu, die hauptsächlich wohl zur Abstoßung des ihr von mehreren Jahren von dem sie nahestehenden Bankenkonsortium gewährten festen Vorschuß von Mk. $1^1/_2$ Mill. verwandt werden. Als ein gutes Zeichen darf angesehen werden, daß die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken sich anscheinend dauernd an dem Unternehmen zu beteiligen beabsichtigen, da sie sich bereit erklärt haben, die von den alten Aktionären etwa nicht bezogenen jungen Aktien zu Pari zu übernehmen. Andererseits aber wird damit zu rechnen sein, daß die der Gesellschaft zuzuführenden neuen Mittel nicht ausreichen werden, um sie von ihren Bankverbindungen unabhängig zu machen, vielmehr wird sie, wie bereits erwähnt, auch weiterhin auf Bankkredit angewiesen sein. Dies umso mehr, als auch für die völlige Betriebs-Umgestaltung, nachdem sie im Jahre 1912 schon größere Mittel beansprucht hat, noch weiteres Geld erforderlich sein wird. Vielleicht hätte man unter diesen Umständen besser daran getan, mit der Kapitalserhöhung noch über die jetzt vorgesehenen Mk. 3 Mill. hinauszugehen, um die Gesellschaft in ihren Betriebsmitteln nicht so knapp werden zu lassen. Die zeitliche Begrenzung des Lizenz-Abkommens mit der Elberfelder Gesellschaft soll sich äußerem Vernehmen nach damit erklären, daß die Hauptpatente der Elberfelder Gesellschaft nur noch eine Reihe von Jahren laufen und nach ihrem Ablauf den Vereinigten Kunstseidefabriken die Fabrikation nach dem Elberfelder Verfahren auch ohne Lizenz-Abgabe freistehen wird. (Frankf. Ztg.)

Technische Notizen.

Wasserdämpfe in den Trockenhäusern der Linoleumfabriken. Wie kürzlich verlautet, haben die Deutschen Linoleumwerke Hansa in Delmenhorst in ihrer neuerbauten und recht umfangreichen Anlage zur Herstellung stellenweise Linoleums eine eigenartige Einrichtung getroffen, um zu verhüten, daß sich beim Hängen das Linoleum abhebe verzieht und infolgedessen beim späteren Verlegen der Ware Schwierigkeiten entstehen. Das Trockenhaus ist in sechs Trockenkammern geteilt, deren jede zwei Gänge enthält, so daß eine davon immer zwei Linoleumbahnen nebeneinander hängen. Zwischen den etwa 15 m hohen eisernen Traggerüsten dieser Gänge ist längs des ganzen Trockenhauses eine Vertiefung ausgemauert, die während

[illegible]

Flachsseide. [illegible]

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

[illegible]

Erteilungen.

[illegible]

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zelluloid (Zellhorn) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. März 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 5

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1912.

Von Regierungsrat Dr. K. Süvern.

Soweit aus den Berichten der Tageszeitungen und der Fachzeitschriften zu schließen ist, ist auch im vergangenen Jahre die Entwicklung der Kunstseidenindustrie gut gewesen. Am bemerkenswertesten ist die Ausbreitung der Herstellung künstlicher Seide aus Viskose, mit dieser Fabrikation beschäftigten sich verschiedene Fabriken, die sich bisher auf diesem Gebiete nicht betätigt haben und mit beachtenswerten Erfolgen. Stärkeren Eingang haben die Produkte der Kunstseidenindustrie gefunden in der Weberei, ferner für die Herstellung von Maschinenstickereien und Luftspitzen, welche in größeren Mengen verbraucht werden. Auch einige beachtenswerte neue Produkte sind auf dem Markte erschienen, auf die später zurückgekommen werden wird. Zunächst wollen wir betrachten, was auf den einzelnen Gebieten der Kunstseidenindustrie im verflossenen Jahre an Neuerungen bekannt geworden ist.

Was an Neuerungen auf dem Gebiete der Kollodiumseidenherstellung an die Oeffentlichkeit gelangt ist, rührt von französischen oder belgischen Fachleuten her. Die einzige deutsche Fabrik, die bisher künstliche Seide aus Nitrozellulose hergestellt hat, die Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. und Kelsterbach, haben auch 1912 nicht günstig abgeschlossen und wenden sich der Herstellung von Viskoseseide zu (Handelsteil der „Täglichen Rundschau" vom 1. II. 13), in welchem Maße, ist derzeit allerdings nicht gesagt. Ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium wurde Fabre Wieslinks in Tubize bei Brüssel geschützt (D. R. P. 247095 vom 24. III. 1910). Die Mängel der bisher hergestellten Kollodiumseiden, geringe Haltbarkeit und mangelnde Homogenität beim Färben, sowie rauher und wenig seidenartiger Griff, sollen dadurch behoben werden, daß man die nicht denitrierte Seide in Wasser erhitzt oder sie bei einer passenden Temperatur und während einer gewissen Zeit der Wirkung eines sauren Bades aussetzt. Die saure Reaktion kann durch eine Mineralsäure oder organische Säure, ein saures Salz oder Gemische dieser Stoffe erzeugt werden. Werden der Flüssigkeit leicht Sauerstoff abgebende Körper, wie Kaliumchlorat oder Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, so tritt die Einwirkung nicht nur schneller ein, sondern die Seide bleicht sich auch, die Denitrierung auch schneller und leichter. Ein neues Mittel zur Herstellung von Nitrozelluloselösungen für die Herstellung von künstlicher Seide wendet J. Duclaux an: Ameisensäuremethyl- und äthylester (französisches Patent 439721). Diese Ester sind leicht herzustellen und leicht aus der Luft der Spinnräume wiederzugewinnen. Dies geschieht durch Durchleiten der die Ester enthaltenden Dämpfe durch z. B. Kalkmilch, wobei Kalziumformiat und der betreffende Alkohol erhalten wird, die man nur mit einer Säure zu versetzen braucht, um ohne Rektifikation den Ester wiederzugewinnen (Zusatz 16214 zum französischen Patent 439721). Kunstseidefäden, denen er eine größere Wasserfestigkeit zuschreibt als die nach anderen Verfahren (?) erhaltenen besitzen sollen, stellt G. Cohen aus Kollodium, Aluminiumchlorid, Natriumformiat und Salpetersäure her (französisches Patent 434868). Zur Wiedergewinnung der in der Luft der Spinnräume enthaltenen Alkohol- und Aetherdämpfe verwendet Th. Cheudelou in Frasnes in Belgien die Chlor-, Brom- und Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und aromatischen Reihe, die einen Siedepunkt von über 100° C. haben. Diese Körper besitzen ein erhebliches Absorptionsvermögen für Alkohol und Aether und geben diese nur langsam und schwer an den Luftstrom ab, der darüber streicht. Infolge ihrer schwachen Dampfspannung werden sie von dem durchstreichenden Luftstrom nicht oder fast nicht mitgerissen und infolge ihres hohen Siedepunktes geben sie bei der Destillation den gelösten Alkohol und Aether leicht wieder ab, ohne selbst mitgeführt zu werden (D. R. P. 251913 vom 22. II. 1912). Auf einem anderen Wege als durch Absorption gewinnt Georges Claude in Paris die bei der Kunstseideherstellung aus Kollodium verdampften Lösungsmittel wieder. Nämlich durch eine ganz bestimmte Art der Kühlung, welche den Uebelstand älterer Kühlungsverfahren, durch zu tiefe Kühlung an ungeeigneten Stellen die abgeschiedenen Stoffe zum Gefrieren zu bringen und dadurch die Apparate zu verstopfen, nicht aufweist. Die zu behandelnden Wasserdampf und geringe Mengen von Alkohol und Aether enthaltenden Dämpfe werden auf einige Atmosphären komprimiert und dabei durch Wasser gekühlt, wodurch der in den Dämpfen enthaltene Wasserdampf sich mehr

oder weniger Alkohol kondensiert wird. Das Kondensat wird abgeleitet und durch Destillation das zu verwendende Lösungsmittel wiedergewonnen. Die so behandelten, vorgereinigten Dämpfe werden nun in zwei Austauschapparaten durch entspannte Luft gekühlt und zwar so, daß in dem ersten Austauschapparat eine höhere Temperatur herrscht als in dem zweiten, wodurch sich erst der Alkohol und dann der Aether abscheidet. Schließlich wird die von Lösungsmitteldämpfen befreite Luft selbst entspannt, kühlt sich dadurch ab und dient nun ihrerseits als Kühlmittel (Ver. St. Amer. Pat. 1040886). Von mechanischen Einrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium sind zu erwähnen zwei Louis Meteer in Forn geschützte Einrichtungen. Die erste dient zur Beobachtung und Regelung der Zuflußgeschwindigkeit des Kollodiums. In die Zuflußleitung des Kollodiums ist ein Glasrohr eingeschaltet, in das man eine Spritze einführt und die in letzterer enthaltene gefärbte Kollodium tropfenweise und zu beliebigen Zeitpunkten in den nicht gefärbten Kollodiumstrom drückt, so daß die Bewegung dieser Tropfen die Geschwindigkeit des Kollodiumstromes zu beobachten gestattet und darauf hin eine genaue Regelung vorgenommen werden kann (D. R. Pat. 243658 vom 23. X. 1910). Die zweite Einrichtung dient zur selbsttätigen Regelung des Zuflusses für Maschinen zur Herstellung von Kunstseide. In dem Zuleitungsrohr ist ein mit einer Durchflußöffnung versehenes Diaphragma angeordnet, das die Gleichmäßigkeit der Fäden durch den entstehenden Druckverlust sichert, wobei ein durch eine regelbare Belastung ausbalancierter, durch die Druckdifferenz gesteuerter Differentialkolben in Verbindung mit einer vor der Ausflußöffnung des zu verarbeitenden Stoffes angeordneten Drosselvorrichtung den Durchflußquerschnitt dem wechselnden Druck entsprechend verändert (D. R. Pat. 243659 vom 23. IV. 1911). Der Société anonyme La Soie de Baudelen in Basècles, Belg., sind zwei Spinnmaschinen mit schwingbaren Düsenträgern patentiert worden. Bei der ersten sind auf der ebenen flachen Seite der Düsenträger zwei Reihen mit Hähnen ausgestatteter Spinndüsen angeordnet und die Düsenträger sind in wagerechter Ebene um eines ihrer Enden, an dem das Kollodium durch die Zuflußleitung einströmt, schwingbar (D. R. Pat. 245100 vom 23. X. 1910). Bei der anderen Einrichtung ist jeder einzelne Düsenträger statt um eine in seinem Ende gelegene Achse zu schwingen, in wagerechter Ebene in einem Winkel beweglich, der 45° betragen kann, ohne die Durchflußöffnung zu verkleinern, so daß beim Auseinanderschwingen zweier Düsenträger man mehr Raum erhält als erforderlich ist, um die Fäden wieder anzuknüpfen und die Spinndüsen auszuwechseln (D. R. Pat. 245574 vom 23. IV. 1911, Zusatz zu dem vorher genannten Patent). Bei einer Maurice Detze in Mern, Belg., geschützten Einrichtung, an der die Fadenbildner bezw. Spinndüsen in Reihen aufweisende Hilfsverteiler für das Kollodium selbst an zwei oder mehreren und derart angeordnet, daß sie eine Drehung in senkrechter Ebene auszuführen vermögen und bei dieser Drehung nach abwärts gleich das Abschließen der Kollodiumzuführung von dem Hauptzuführungsrohr zu dem betr. Hilfsverteiler verursachen. Ferner besitzt der Hilfsverteiler zwei parallel zueinander verlaufende Bohrungen, die durch eine gemeinsame Kammer miteinander verbunden sind, in welcher eine Filterplatte oder ein ähnliches Filterstück derart angeordnet ist, daß sie die in die Kammer reichenden Enden der vorstehend genannten Kanäle oder Bohrungen verschließt und die Lösung zwingt, vor dem Zutritt zu den Fadenbildnern nochmal durch die Filtermasse hindurchzugehen (D. R. Pat. 247827 vom 28. XII. 1909). Ein weiteres Patent ist demselben Erfinder auf Hilfsverteiler bezw. Düsenträger für Maschinen zum Spinnen künstlicher Seide aus Kollodium erteilt worden. Hier ist das Wesentliche, daß an den aufeinanderfolgenden Hähnen der Hilfsverteiler die größere und die kleinere Anzahl von Spinndüsen in ständiger Abwechslung versetzt angeordnet und jede Spinndüse für sich auswechselbar eingerichtet ist, wobei diejenigen Tragstücke, welche mehrere Düsen aufweisen, um eine senkrechte Achse drehbar sind. Das hat den Vorteil, daß bei Verstopfung einer Spinndüse oder Bruch eines Fadens eben nur die eine Spinndüse ausgewechselt zu werden braucht, während alle übrigen, also auch die unmittelbar benachbarten Spinndüsen weiter arbeiten (D. R. Pat. 254801 vom 23. II. 1912). Endlich ist zu erwähnen die demselben Erfinder geschützte Einrichtung zum ununterbrochenen Filtrieren von Kollodium (D. R. Pat. 248837 vom 6. VIII. 1910) und eine der oben erwähnten Gesellschaft La Soie de Baudelen geschützte Filtriereinrichtung (D. R. Pat. 245440 vom 15. V. 1910), bezüglich deren Einrichtung auf die Patentschriften verwiesen werden muß. Die Nachbehandlung von Chardonnetseide, um sie wasserbeständig und undurchlässig zu machen, nehmen J. Boetgerle, E. Nannvinte und Ch. de Clercq in der Weise vor, daß sie die zu behandelnden Fäden in ein Bad aus Petroleum bringen oder geeignete Mengen Petroleum bei der Herstellung der Seide zusetzen (Französ. Pat. 434602.)

Wir gelangen nun zur Besprechung der Kupferseide, der Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, die sich der Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniaklösungen oder ähnlichen Lösungsmitteln bedienen. Es verdient erwähnt zu werden, daß die Mehrzahl der Neuerungen, die auf diesem Gebiete bekannt geworden sind, sich auf das Fällen der Kupferoxydammoniaklösungen mit Alkalien bezieht. Das Verfahren scheint doch gegenüber dem früher allgemein üblichen Säureverfahren erhebliche Vorteile aufzuweisen. Die schädliche Einwirkung der Luft bei der Auflösung der Zellulose in der Kupferlösung, die sich auch bei der weiteren Behandlung der Lösungen bemerkbar macht und auf die schon E. Berl hingewiesen hat (Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 987), schließt G. Dietzler in Verviers (Belg.) dadurch aus, daß er die Auflösung der Zellulose sowie alle übrigen Manipulationen bis zur Füllung der Lösung unter Ausschluß jeder Oxydation vornimmt. Er arbeitet im Vakuum unter Verwendung eines neutralen Gases oder einer isolierten Flüssigkeit (D. R. Pat. 244516 vom 25. I. 1911).

Wie vorstehend gezeigt, hält Dietzler jede Oxydation der ammoniakalischen Kupferoxydzelluloselösung für schädlich. Für die Herstellung einer haltbaren hochprozentigen Lösung von ammoniakalischem Kupferoxyd verfahren dagegen das British Cellulose Syndicate Ltd. und W. E. Mette in Manchester in der Weise, daß sie durch Zusatz geeigneter organischer Stoffe und langsam Sauerstoff abgebender Körper einen konstanten Gehalt an aktivem Sauerstoff in statu nascendi in der Lösung herbeiführen, wodurch nicht nur mehr viel Kupfer vom Ammoniak aufgelöst wird, sondern auch selbst bei Zimmertemperatur monatelang gelöst bleibt. Als organische Zusätze eignen sich alle mehrwertigen Alkohole und deren Derivate, sowie die Salze der organischen Säuren, welche auf Kupfer in alkalischer Lösung nicht reduzierend wirken, z. B. Glyzerin, Azetin, Chlorhydrin, Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure usw., während sich von den leicht und langsam Sauerstoff abgebenden Körpern die Salze der Persäuren des Schwefels, des Bors und dgl., besonders die Natrium- und Ammoniumsalze von Ammoniumpersulfat und Natriumperborat bewährt haben (D. R. P. 250596 Kl. 29b vom 14. I. 1910.)

(Fortsetzung folgt.)

Tetrachloräthan.

Von Edward C. Worden (Millburn N.-J.) und Lee Balmain.
(Uebersetzt von Hanns Brunner.)

Tetrachloräthan (Sym. 1.1.2.2.-tetrachloräthan, Vitran, Westron) kann aus Azetylen und Antimonpentachlorid [1]) dargestellt werden, aus Dichloraldehyd und Phosphorpentachlorid; [2]) durch Erhitzen von Aethylenchlorid mit der berechneten erforderlichen Menge von Phosphorpentachlorid zehn Stunden lang bei 190° [3]) indem man Azetylen in Phosphorpentachlorid einführt, wobei oft eine Explosion eintritt [4]) durch Erhitzen von Aethylenchlorid mit Aluminiumchlorid auf 110° [5])

In dem jüngsten Verfahren von F. Ankenny und M. Mugdan [6]) wird Azetylen in Antimonpentachlorid eingeführt, das letztere sollte frei von Chlor und mit einem passenden Mittel wie Azetylentetrachlorid verdünnt sein. Hierzu fügt man nachher Chlor und zuletzt mehr Azetylen so daß man eine Mischung aus Antimonpentachlorid, Azetylentetrachlorid und kleinen Mengen von Zersetzungsprodukten der letzteren Verbindung hat. Topkann [7]) behauptet, daß die Neigung zu explodieren bei den Reaktionen zwischen Azetylen und Antimonpentachlorid auf einem Ueberschuß an Chlor in diesem Chlorid beruht und dadurch verhindert werden kann, daß man während des Durchganges des Azetylens für die Anwesenheit einer gewissen Menge von Antimontrichlorid sorgt [8])

F. Michel [9]) leitet Chlor in eine Mischung von 9% Sulfurchlorid und 1% reduziertem Eisen, vertreibt das nichtabsorbierte Chlor durch Kohlensäure und leitet Azetylen ein, während man die Temperatur auf 40° C gehalten wird. Um die explosive Reaktion welche Azetylen und Chlor im Sonnenlicht eingehen, hintanzuhalten, ändert und kontrolliert J. Lindholm [10]) die Reaktionskraft, indem er die Gase mit einem indifferenten Gas wie Kohlensäure verdünnt und an der Einwirkung von chemisch wirksamen oder anderen Strahlen aussetzt.

---

[1]) Berthelot und Jungfleisch, Compt. rend. 1869, 69 [illegible] Auszug in Instit. 1869, 379; Ber. 1869, 4, 366. Zeit. Chem., 1869, 680; Jahrb. Chem. 1869, 385; Bull. Soc. Chim. 1870, 13, 10. Ann. Suppl., 1870–72, 7, 272.

Man fand daß Azetylen sich mit Antimonpentachlorid zu einer Doppelverbindung $SbCl_5C_2H_2$ vereinigt, [illegible] sich beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid bei stark erhöhten Temperaturen in Azetylentetrachlorid und Antimontrichlorid zersetzt. Diese Reaktion wurde in einem Destillationsapparat vorgenommen, so daß das mit dem Antimonpentachlorid vereinigte Azetylentetrachlorid in einem Kondensator sich ansammelte. Wenn man diese Doppelverbindung von Azetylentetrachlorid und Antimonpentachlorid allein für sich erhitzte, so destillierte symmetrisches Dichloräthylen (Azetylendichlorid) über. Alle Bemühungen, Azetylen und Chlor direkt zu vereinigen, waren ohne Erfolg wegen der häufigen heftigen Explosionen. Würtz (Ann., 1888, 203 [illegible]) behauptet, daß vollkommen reines Azetylen sich mit Chlor im Licht ruhig verbindet.

[2]) Paternò und Pisati, Jahrb. Chem. 1872 [illegible]

[3]) A. Colson und H. Gautier, Compt. rend., 1886, 102, 1080. Auszug in Jahrb. Chem., 1886, 628; J. C. S. 1886, 50, 331. Vergl. Colson und Gautier, Compt. rend. 1886, 102, 1184. Auszug in Chem. Centr., 1886, 27 ([3] 17), 2[illegible]; Bull. Soc. Chim., 1886, 45, 6. Auszug in Chem. Centr., 1886, 27 ([3] 17), 88. Ann. Chim. Phys., 1887 [6], 11, 19. Auszug in Chem. Centr., 1887, 58, ([3] 18) 690.

[4]) Schesnjakoff, Ann. 1885, 216, 252.

[5]) A. Mouneyrat, Bull. Soc. Chim., 1898, 3, 19, 447–452. Auszug in J. C. S. 1899, 76, I, 241.

Er erhitzte Aethylenchlorid, zu welchem 1% Aluminiumchlorid gesetzt hatte, auf eine Temperatur von 70°–75° C. und führte Chlor und Azetylen in die Flüssigkeit ein. Die Gase traten, wenn alle Luft ausgetrieben war, miteinander in Verbindung, es bildete sich Azetylentetrachlorid und etwas Hexachloräthan.

[6]) USP 804 [illegible] 1905. Auszug in Mon. Scl., 1906, 64, ([4], 20), 68; Chem. Zeitschr. 1906, 6, 1[illegible]; E. P. 1[illegible] 1904; Auszug in Mon. Scl., 1906, 65, ([4], 20 [illegible]), 173.

Unter den vielen Zersetzungsformen des Tetrachloräthans kommen namentlich zwei, die [illegible] technisch wichtig sind, an anderer Stelle dieser Arbeit näher beschrieben sind. Einerseits wird mit basischen Metallen in Gegenwart von Wasser und Hitze Dichloräthylen mit Abspaltung von zwei Atomen Chlor gebildet; andererseits wird es durch Kalk in Trichloräthylen verwandelt. An allgemeinen Arbeiten über Tetrachloräthan siehe: Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Chem. Ztg., 1908, 32, 256–257. Auszug in Jahrb. Chem., 1905–8, II, 39. Konsortium f. Elektrochem. Industrie, Chem. Ztg. 1907, 31, 1095–96; 1908, 32, 520; Auszug in Bull. Soc. Chem., 1909, [4], 6, 280.

[7]) E. P. 19 [illegible] 1908. Auszug in J. S. C. I., 1908, 24, 452; Mon. Scl., 1908, 65, ([4], 20), 171. D. R.-P. 196 324. Jahresb. Chem., 1905–8, 4, 139.

[8]) Den besten Ertrag erzielte man, wenn die Menge Azetylen so bestimmt wurde, daß die Flüssigkeit am Ende des Absorptions die Zusammensetzung $SbCl_5C_2H_2 + SbCl_3 + 0.5\,SbCl_5$ hatte. Wenn diese Flüssigkeit gleichzeitig in kleinen Mengen destilliert wird, so ist die Darstellung von Azetylentetrachlorid fast quantitativ. Ist ein Drittel des Antimons in der Form von Antimontrichlorid vorhanden, so kann die Mischung auf 100° während des Durchgangs von Azetylen erhitzt werden, wodurch man direkt Azetylentetrachlorid erhält. Azetylendichlorid erhält man zusammen mit dem Tetrachlorid, wenn die Sättigung mit Azetylen vollkommen durchgeführt wird. Trichloräthylen wird dargestellt durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Azetylentetrachlorid.

[9]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1906, 19, 1095–97. Auszug in Chem. Centr., 1906, 17 ([5] 10), II, 146. Jahresb. Chem., 1905–08, II, 140; J. S. C. I. 1906, 25, 713.

Wenn die Absorption nachläßt, so wird der Ueberschuß von Azetylen durch Kohlensäure vertrieben und Chlor eingeleitet. Man wechselt mit Chlor und Azetylen ab, bis keines der Gase mehr bemerkenswert absorbiert wird. Die Mischung wird dann mit Wasser geschüttelt, um etwa zurückgebliebenes Sulfochlorid zu zersetzen und über Dampf destilliert, das Destillat mit verdünnter Sodalösung gewaschen, davon getrennt, getrocknet und fraktioniert. Obgleich zum hauptsächlich s-Tetrachloräthan, so sind doch auch kleine Mengen des Penta- und Hexaverbindungen vorhanden.

In dem Verfahren des Konsortiums f. Elektrochemische Industrie (D. R.-P. 154 657, 1903; F. P. 348 [illegible], 1904; Auszug in J. S. C. I., 1907, 24, 289; E. P. 14 [illegible], 1904; Auszug in J. S. C. I. 1906, 110. Chem. Zeitschr. 1906, 4, 44; Mon. Scl., 1906, 65 ([4], 20) 12) werden Azetylen und Chlor entweder nacheinander oder gleichzeitig in das Antimonpentachlorid eingeführt, aber in verschiedenen Abteilungen des Apparates, so daß keine direkte Berührung der Gase miteinander eintritt. Auf diese Weise findet eine allmähliche Verbindung der beiden Gase zu Azetylentetrachlorid statt, und man erhält ein günstiges Ergebnis. Durch die Einführung von Azetylen in Antimonpentachlorid bildet sich zuerst die Doppelverbindung $SbCl_5C_2H_2$ zusammen mit der Doppelverbindung $SbCl_5 \cdot 2\,C_2H_2$, und diese beiden reagieren mit Chlor zur Bildung von Tetrachloräthan unter Wiedergewinnung des Antimonpentachlorids. Dieses reagiert wieder mit dem neu hinzuströmenden Azetylen, und der Prozeß setzt sich so ohne fühlbaren Verlust an Antimonsalz fort. Aus der gesamten Reaktionsmasse kann das Azetylentetrachlorid durch fraktionierte Destillation abgeschieden werden, da während der Destillation das Antimonpentachlorid (Siedepunkt 137°) sich zu Antimontrichlorid (Siedepunkt 223°) umwandelt und so das Azetylentetrachlorid von dem Antimonsalz abdestilliert werden kann. Während dieser Destillation aber bilden die Antimonchloride aus einem Teil des Azetylentetrachlorids kleine Mengen von Penta- und Hexachloräthan, wobei allerdings nur das Azetylentetrachlorid abdestilliert wird. Das Antimonchlorid wird dann wieder verwendet.

Nach dem Verfahren der Salzbergwerke Neu-Staßfurt (E. P. 395 77b, 1905. Auszug in J. S. C. I., 1906, 24, 1235; Mon. Scl., 1907, 67 ([4], 41), 28; D. R.-P. 174 068, 1906. Auszug in Chem. Ztg. Rep., 1906, 30, 416. Jahresb. Chem. 1907, 08, II, 140; D. R.-P. 184 347, 1905. Auszug in Jahresb. Chem. 1905–08, II, 139. Chem. Zentr., 1907, 78, ([4], 11), II, 494. Zeitschr. f. ang. Chem., 1907, 20, 2046. Chem. Ztg. Rep., 1907, 31, 319) kann Azetylen sicher chloriert werden, wenn man es auf eine Mischung aus Chlorschwefel und einem Katalysator wie Eisen und Ferriverbindungen wirken läßt. Man sättigt am besten diese Mischung mit dem Azetylen, kühlt wenn notwendig und erhält dann durch fraktionierte Destillation das Tetrachloräthan. Wird die Mischung nach ihrer Sättigung mit Azetylen zuerst mit Chlor bei ihrer Siedetemperatur gesättigt, so scheidet sich bei der Abkühlung Hexachloräthan ab.

[10]) D. R.-P. 221 [illegible] 1908. Auszug in Jahresb. Chem. 1905–08, II, 145. Chem. Abstr., 1910, 3, 349. Chem. Zentr. 1908, 79 ([5] 12), II, 1[illegible]; Zeitschr. f. ang. Chem. 1908, 21, 2[illegible]. Chem. Zeitschr. 1908, 8, 1[illegible]. Norw. P. 1[illegible], 1906. Auszug in Chem. Ztg. Rep. 1907, 31, 534. U. S. P. 8[illegible] 73b, 1906. Auszug in J. S. C. I. 1908, 1067. Mon. Scl., 1907, 67 ([4] 41), 5[illegible]. Chem. Abstr. 1908, 2, 33[illegible]. F. P. 354 [illegible], 1905. Auszug in Chem. Abstr. 1907, 1, 6[illegible]; J. S. C. I. 1906, 44, 1[illegible]; Chem. Zeitschr., 1906, 4, 38. E. P. 23 [illegible], 1905; Auszug in J. S. C. I., 1908, 26, 212. Chem. Zeitschr. 1905–06, 3, 117. F. P. genommen von Karbidfabrik Aktiebolag in Alby.

wodurch die Reaktion sehr ruhig verläuft. Radiumstrahlen, Röntgenstrahlen und ultraviolettes Licht werden als Beispiele genannt, die ultravioletten Strahlen aus einer Quarzlampe sollen besonders wirksam sein. In einem anderen Verfahren[11]) wird die Gefahr der Explosion dadurch beschränkt, daß man Azetylen und Chlor durch getrennte in eine Reaktionsröhre mit indifferentem Material (feiner Sand und Eisenfeile in der Mitte, reiner Sand an den Enden), die mit einem Kühlmantel versehen ist, leitet. Dem ähnlich ist das Verfahren von J. Vogt[12]). G. Ornstein[13]) will die Nachteile der eben beschriebenen Methoden dadurch vermeiden, daß er das Azetylen auf Chlor, das in Azetylentetrachlorid gelöst ist, einwirken läßt und Mittel, welche die chemische Reaktion beschleunigen, benutzt, zum Beispiel einen nichtflüchtigen Katalysator wie Eisen in der Form von gefälltem oder geschabtem Spänen. Die Gegenwart eines fremden Gases als Verdünnungsmittel ist nicht erforderlich[14]). Auch Ferrichlorid[15]) wurde als Katalysator patentiert.

[9]) Consortium für Elektrochemische Industrie. F. P. [illegible], 1907; Auszug in J. S. C. I. 1907, 26, 1075; Mon. Sci. 1909 [illegible]; Chem. Abstr. 1908, 2, 2300; E. P. 13 [illegible], 1907; Auszug in Chem. Ztg. 1908, 33, 30; J. S. C. I. 1908, 27, 296; D. R. P. 208 [illegible]; Auszug in Chem. Abstr. 1909, 3, 1485; Chem. Zentr. 1909, II, [illegible]; Chem. Techn. 1909, S. 1115; Chem. Ztg. Rep. 1909, 33, 27; Ztschr. f. ang. Chem. 1909, 22, 614.

Nach einer anderen Abänderung des Verfahrens wird die ganze Röhre mit Sand gefüllt und der untere Teil in eine absorbierende Flüssigkeit wie Antimonpentachlorid getaucht, in der dann die Bildung stattfindet.

[10]) U. S. P. 908 [illegible], 1909; Auszug in Chem. Abstr. 1909, 3, 687; J. S. C. I. 1909, 28, 109; F. P. 378 713, 1907; Auszug in J. S. C. I. 1907, 26, 1015.

[11]) F. P. 429 [illegible], 1910; Auszug in Chem. Abstr. 1912, 6, 1981; J. S. C. I. 1911, 30, 537; Chem. Ztg. Rep. 1911, [illegible]; U. S. P. [illegible], 1912; E. P. 23 [illegible], 1911; Auszug in J. S. C. I. 1911, 30, [illegible]; Chem. Abstr. 1911, 30, 3320; Schweiz. P. [illegible], 1911; D. R. P. 241 [illegible], 1909; Auszug in Chem. Abstr. 1912, 6, 1981; Oest. P. ang. [illegible], 1911.

[12]) In Anbetracht, daß Azetylentetrachlorid ein gutes Lösungsmittel für Chlor und ein schlechtes für Azetylen ist, muß man das [illegible] für das Azetylen unter dem Niveau, in welchem das Chlor einströmt, anbringen, so daß das aufsteigende Azetylen immer abgesättigtes Azetylentetrachlorid trifft, wodurch es unter Mithilfe des Katalysators immer erneut Azetylentetrachlorid bildet. Auf diese Weise entstehen zwei örtlich getrennte Reaktionen: erstens die Lösung von Chlor im Azetylentetrachlorid, zweitens die Einwirkung des Azetylens auf die Lösung in Gegenwart von Eisen. Die Reaktionswärme wird durch Kühlung entfernt und das entstandene Azetylentetrachlorid wird durch ein Überlaufrohr aus der Lösung entnommen.

[13]) Konsortium für elektrochemische Industrie. F. P. 426 627, 1911; Auszug in J. S. C. I. 1911, 30, 973; Chem. Abstr. 1912, 6, 1661; E. P. 11 402, 1909; Auszug in J. S. C. I. 1909, 28, 150; E. Heinfelts und M. Magdeburg, U. S. P. 988 426, 1911; Auszug in J. S. C. I. 1911, 30, 688; Chem. Ztg. Rep. 1911, 35, 254; Chem. Abstr. 1911, 5, 1500; vergl. F. Kollnig, E. P. [illegible], 1910; Auszug in Chem. Abstr. 1911, 5, 3351; J. S. C. I. 1911, 30, 967; Chem. Ztg. Rep. 1911, 35, 567; VII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, Auszug in J. S. C. I. 1909, 28, 724.

Ueber Kunstharze.

Von Professor Max Bottler.

In der Abhandlung „Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Industrie der Kunstharze"[1]) wurden die derzeitigen Kunstprodukte folgendermaßen untergebracht: 1. Gehärtete Harze, 2. Harzsäureester (Lackester), 3. eigentliche Kunstharze (bloß und schmelzbar, aus verschiedenen organischen Verbindungen durch Kondensation gewonnen), 4. harzige auf chemischem Wege hergestellte unschmelzbare und unlösliche Produkte, 5. Kumaron- und Inden- auf chemischem Wege erzeugte Produkte, welche sich bezüglich ihrer Eigenschaften von allen Natur- und Kunstharzen unterscheiden. 6. Harzprodukte, welche größtenteils als Schellackersatz dienen und durch Zusammenschmelzen natürlicher Harze (in manchen Fällen unter chemischer Behandlung und Beimengung neutraler Materialien) hergestellt wurden. In die 6. Gruppen sind auch andere Harzprodukte (künstliches Terpentin und Asphalte) eingereiht worden. Da künstlich hergestellte wachsartige Massen vielfach für die Zwecke der Firnis- und Lackfabrikation Verwendung finden können, wurden auch solche berücksichtigt.

In Bezug auf die Herstellung gehärteter Harze (1. Gruppe) ist zu erwähnen, daß man zur Zeit in den meisten Fällen das Harz schmilzt, und dann demselben, wenn es dünnflüssig geworden ist, zunächst die Trockenstoffe zusetzt. Hierauf wird die vorgeschriebene Kalkmenge in kleinen Anteilen hinzugegeben. Man muß nach dem Zusatz der Sikkative und des Kalkes stets erforderlich umgerührt und später altern werden. Nach W. Flatt[2]) soll die Lösung der Trockenstoffe in reinem Harze leichter wie in dem bereits gebildeten Harzkalk vor sich gehen. Es wird jedoch auch behauptet,[3]) daß die Trockenstoffe (Blei- und Manganverbindungen) umso leichter in Harzkalk als in rohem Harz lösen. Nach dem von F. Fritsch[4]) und auch von mir früher erwähnten Verfahren wird gebrannter Kalk (aus Marmorabfällen gewonnen und in die Form eines feinen weißen Pulvers gebracht) mit etwas erwärmtem Glyzerin angemacht und dann dem geschmolzenen Harz unter Umrühren zugesetzt. Die vorher mit Oel angeriebenen Trockenstoffe sind erst beizufügen, wenn die Bildung des harzsauren Kalks (Kalziumresinats) stattgefunden hat. Nach F. Fritsch soll das nach letzterer Methode hergestellte Hartharz besonders gegenüber Ammoniakdämpfen, die bekanntlich zerstörend auf Harzlacke einwirken, widerstandsfähig sein. Zur Zeit verwendet man zur Erzeugung von gehärtetem Harz hauptsächlich den sogenannten „gebrannten Marmorkalk" (siehe oben), letzterer darf kein Karbonat, Silikat und Eisen enthalten, auch muß er in dem Harz klar löslich sein. W. Flatt macht darauf aufmerksam, daß, wenn die Harzsäuren bereits an Kalk gebunden sind, sie die Trockenstoffe nicht mehr oder doch nur ungenügend aufzunehmen vermögen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man in neuerer Zeit ein Verfahren zur Herstellung von Harzkalk in Vorschlag gebracht hat, das darauf beruht, daß organische Salze (bzw. auch Salze anderer flüchtiger organischer Säuren) durch Harzsäuren schon bei niederen Temperaturen zerlegt werden können. Man schmilzt das Harz (Kolophonium) bis zur Dünnflüssigkeit und trägt dann in die heiße dünnflüssige Masse essigsauren Kalk (Kalziumazetat) etwa in einer Menge von 25 bis 30% allmählich ein. Es wird so lange auf ca. 160° erhitzt, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen. Mittels eines Streifens feuchten blauen Lackmuspapiers, das man über den Schmelzkessel hält, läßt sich dies leicht beurteilen. So lange noch Säuredämpfe entweichen, rötet sich das blaue Lackmuspapier.

[1]) Kunststoffe I, 1911, p. 3, 68, 89.

[2]) Farben-Ztg. 1912, No. 4, p. 169, 171 d. Chem. Revue üb. d. Fett- und Harzind. 1911, H. 11.

[3]) Ebenda.

[4]) Farben-Ztg. 1910, No. 6, p. 218.



Weise hervorgehoben wird, daß sich nach dieser Methode ein Harzkalk erzielen läßt, welcher wesentlich heller sein soll, wie das durch Zusammenschmelzen von Harz mit Kalziumhydroxyd erzeugte Produkt, so ist demgegenüber zu bemerken, daß auch mittels des letzteren älteren Verfahrens ein ganz heller Harzkalk ohne Schwierigkeit hergestellt werden kann. Gegenwärtig werden (wie schon früher teilweise angeführt wurde) außer Harz (Kolophonium) nicht selten auch andere weichere Harze (südamerikanischer Kopal, Manilakopal usw.) mittels Kalk gehärtet. Es handelt sich dabei nicht nur um eine „Härtung", sondern auch um eine „Entsäuerung" da die betreffenden Kopale (Manilakopal, Hymenaeakopal) säurereich sind. Man entsäuert aber auch härtere, stark saure Kopale (wie Kongokopal) mit ungelöschtem Kalk bezw. borsaurem Kalk. Es geschieht dies besonders aus dem Grunde, weil eine solche Entsäuerung leichter ausführbar ist wie eine Veresterung. Mitunter wird auch „Dammarharz" gehärtet. Hingegen unterzieht man (entgegen einer früheren Mitteilung[1]) den Kaurikopal keiner Entsäuerung, da er schon an und für sich genügend neutral ist. Die gehärteten Harze werden gegenwärtig mit Vorliebe zu solchen technischen Zwecken verwendet, bei denen Neutralität und chemische Inaktivität eine Rolle spielen. Die chemische Neutralität der Hartharze bietet gegenüber den natürlichen Harzen als deren Ersatz sie bei der Herstellung von Lacken und Firnissen dienen, besondere Vorteile. Die säurereichen natürlichen Harze muß man entsäuern, weil sonst durch die sauren Bestandteile Schädigungen verursacht würden. Bei der Herstellung der Hartharze herrscht das Bestreben vor, möglichst neutrale Harzprodukte zu erzeugen. Letztere eignen sich namentlich auch zur Bereitung von Lacken, welche zum Schutze und zur Isolierung von Metallen verwendet werden sollen. Bezüglich der sonstigen Verwendung der gehärteten Harze in der Lackfabrikation ist auf frühere Abhandlungen[2]) zu verweisen.

Bezüglich der Harzprodukte der 2. Gruppe, d. h. der sogenannten Harzesterharze[3]) (Lackester, Esterharze) konnte — auf Grund eingehender Untersuchungen der im Handel vorkommenden Präparate — festgestellt werden, daß sie verhältnismäßig selten reine Ester (Glycerinester der Harzsäuren) sind. Die reinen Ester bezw. Esterharze sind kalkfrei, und es sind „kalkfreie Esterharze" im Handel erhältlich; meist ist dann dem Esterharz ein Trockenstoff (Mangan usw.) beigemengt. Wenn dem kalkfreien Esterharz kein Sikkativ (Trockenstoff) zugesetzt wurde, so muß bei der späteren Verarbeitung solcher Präparate zu Lacken den letzteren noch Trockenstoff beigelegt werden. Häufig bestehen die Lackester aus Kompositionen, die aus dem Glycerinester der Harzsäuren (Kolophonium) unter Zusatz von Harzkalk (Kalziumresinat) und geschmolzenem Kopal hergestellt wurden. Diejenigen Präparate, welche als „Metallester" bezeichnet werden, sind solche Ester, zu deren Härtung neben Glyzerin ein geringer Prozentsatz von Metalloxyden (Bleioxyd, Kalk) benutzt wurde. Der Kalk wird bei der Erzeugung der Esterharze auch deshalb zugesetzt, um noch nicht in Reaktion getretene Harzteile zu neutralisieren. Nicht selten findet man im Handel unter der Bezeichnung „Metallester" oder „Hartester" Produkte, welche keine Ester, sondern nur gehärtete Harze (Hartharze)[1] sind. Gegenwärtig wird die Veresterung der Harzsäuren (von Kolophonium, Kongokopal, Manilakopal) fast ausschließlich mittels Glyzerin

(nicht im Unterschuß) in eigens konstruierten Apparaten, die wegen der angeblich stürmisch verlaufenden Reaktion besondern hohe Steigefläche aufweisen müssen, ausgeführt. Infolge der Veresterung erfolgt nicht nur eine „Entsäuerung", sondern auch eine „Härtung" der Harze. Die säurereichen Kopale (Manilakopal, Kongokopal) müssen aus dem Grunde verestert werden, weil die mittels derselben hergestellten Lacke unverestert nicht als Farbenbindemittel zu gebrauchen wären. Zur Zeit findet man im Handel die Esterharze gewöhnlich in Form hellgelb bis ganz dunkelbraun gefärbter, meist harter bzw. ziemlich harter, mehr oder minder durchscheinender bzw. durchsichtiger Stücke, deren Bruch glänzend Harz- oder Glasglanz aufweisen. Die Harzsäureester (mit und ohne Trockenstoff) bzw. die Kombinationen derselben mit Hartharz (meist Harzkalk) geschmolzenem Kopal usw. führen im Handel verschiedene Namen. Man bezeichnet sie kurzweg als Ester oder Lackester, meist wird aber noch eine Bezeichnung beigefügt, die einen Schluß auf die Zusammensetzung oder Verwendung zuläßt. Es kommt im Handel Esterharz, Estergummi, Ambrol bzw. Ambrolgummi, Elektronester (metallfrei und neutral), Bronzegummi (neutral), Bronzegummi „Phänomen", harzsaurer Metallester (dunkel und hell), Kopalharzester, Bernsteinester, Elektronekopal, Bernstein-Elektrone (Bernsteinersatz) usw. vor, wie teilweise schon in meiner früheren Arbeit (Kunststoffe 1. 1911, Nr. 2) erwähnt wurde.

Zur 3. Gruppe der auf künstlichem Wege hergestellten Harzprodukte gehören harzartige Körper, welche man aus verschiedenen organischen Verbindungen durch Kondensation erzeugt. Es lassen sich bei der Kondensation von Phenolen und Formaldehyd schmelzbare und lösliche und unschmelzbare und unlösliche Harzpräparate erzielen. In der 3. Gruppe waren — in meiner früheren Abhandlung — nur schmelzbare und lösliche Harzprodukte untergebracht. Da bei verschiedenen Verfahren (je nach der Arbeitsweise) sowohl schmelzbare, lösliche wie auch unschmelzbare, unlösliche Kunstharze erzeugt werden können, wurden in dem vorliegenden Aufsatze die 3. und 4. Gruppe (letztere die unschmelzbaren und unlöslichen Produkte umfassend) vereinigt. Einige harzartige Kunstprodukte (Novolack, Metakalin S, Laccain, Produkte aus Naphthalin und Formaldehyd, Terpentinöl und Formaldehyd (bei Gegenwart von Säuren) usw.) sind bereits in meiner früheren Abhandlung besprochen worden. Zur Herstellung von Kunstharzen (Formaldehydharzen) eignen sich besonders Phenol und seine Homologen, wie Kresole u. dergl.

Die Bildung der harzartigen Körper erfolgt durch Kondensation von Phenol, Kresol, Alphanaphthol (Phenolalkohol, Salicylharz usw.) mittels Formaldehyd (Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin usw.) bei Gegenwart eines Lösungsmittels (Säure usw.) und eines Verdünnungsmittels. Die Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols; sie entstehen unter anderem durch trockene Destillation komplizierter Kohlenstoffverbindungen, zumal auch von Steinkohlen und Holz. Sie sind im Steinkohlenteer und im Holzteer enthalten. Im Steinkohlenteer findet sich Phenol mit seinen Homologen, Kresol usw. Man scheidet die Phenole aus den Steinkohlenteerölen usw. durch Schütteln mit Kalilauge, worin sie sich lösen, ab, versetzt die Lösung mit Säure und reinigt die gefällten Phenole durch fraktionierte Destillation. Die Homologen des Phenols sind diesem in den meisten Eigenschaften sehr ähnlich und besitzen (wie Phenol) einen eigentümlichen Geruch; die Kresole, von denen 3 (o-, m-, p-Kresol) im Steinkohlenteer vorkommen, riechen besonders unangenehm (fäkalartig). Die Naphthole (Alpha- und Betanaphthol) finden sich im Steinkohlenteer und besitzen einen phenolartigen Charakter, sie haben jedoch dabei mehr Ähnlichkeit

[1]) Kunststoffe 1. 1911, Nr. 2, p. 28.
[2]) Kunststoffe 1. 1911, Nr. 2, p. 29. Chem. Rev. über d. Fett- und Harzind. 18, 1911, H. 1 und 2.
[3]) Vgl. Bottler, „Lackester und deren Verwendung" (Chem. Rev. über die Fett- und Harzind. 1911, H. 3 u. 11 f.).

mit Alkoholen als die Phenole der Benzolreihe, indem ihre Hydroxylgruppen viel reaktionsfähiger sind wie die der letzteren. Chemisch reine Substanzen werden gewöhnlich zur Erzeugung „technischer Kunstharze" nicht verwendet. Man gebraucht nämlich nicht reines Phenol (Karbolsäure, Phenylalkohol), das eine farblose aus langen Nadeln bestehende Kristallmasse darstellt, sondern die im Handel erhältliche weißgelbe halbraffinierte Karbolsäure. Außer halbraffiniertem Phenol eignen sich ebenso zur Erzeugung von Formaldehydharzen besonders Kresol (o-Kresol) und Naphthol (α-Naphthol). Die Entstehung des Formaldehydharzes vollzieht sich durch Kondensation des Phenols usw. mittels Formaldehyd usw. bei Anwesenheit eines Lösungsmittels (meist Salzsäure) und eines Verdünnungsmittels, wie schon oben angegeben wurde. Statt Formaldehyd (Methanal) wird in neuester Zeit auch Azetaldehyd (Aethanal) zur Herstellung von Harzpräparaten benutzt. In letzterem Falle arbeitet man nach einem anderen Verfahren, von dem später die Rede sein wird. Man stellte auch mit Phenol und Formaldehyd sowie organischen Säuren (Oxysäuren) als Kondensationsmittel, ferner unter Verwendung von Phenol, Formaldehyd, starker Säure (Salzsäure) und Harzsäuren (Kolophonium) in Weingeist lösliche Harzpräparate her, die sich aber zum praktischen Gebrauch (z. B. für Polierzwecke) nicht eigneten. Emanuel Nord[1], über dessen Verfahren (D. R. P. 237 743) schon früher kurz berichtet wurde, gewinnt ein lösliches und leicht schmelzbares Kunstharz (Schellackersatz) dadurch, daß gereinigte, kristallisierte Karbolsäure und mit verdünnter Salpetersäure behandelte, mit Wasser stark verdünnte und gekochte Stärke miteinander verkocht werden, worauf man die erhaltene Lösung unter weiterer Beigabe von Stearin, Harz, Formaldehyd und Mineralsäure (Salzsäure von 20° B.) durch Erhitzen eindickt. Nach dem Erkalten gießt man das überschüssige, ausgeschiedene Wasser ab. Das erzielte Präparat wird gemahlen, stark und öfter unter Zusatz von Ammoniak zum Waschwasser ausgewaschen, getrocknet und später in heißem Wasser in beliebigen Formen geknetet oder geschmolzen. Die Stärke soll bei der besonderen Art ihrer Anwendung auf das Endprodukt günstig einwirken und dieses sowohl für Polituren wie auch als Bindemittel geeigneter machen. Durch den Zusatz von Stearin wird die Klebrigkeit der in geringer Menge verwendeten Harze gänzlich aufgehoben, auch wird hierdurch z. B. das Polieren erleichtert und der Politur Glanz verliehen. K. Roban[2]) stellt aus Phenol (halbraffiniert) durch Kondensation mit Formaldehyd (in Form von Formalin, d. i. eine rund 40%ige Lösung) unter Mitverwendung von gewöhnlicher Salzsäure (als Lösungsmittel) und Wasser ein lösliches und schmelzbares Formaldehydharz her. Die Fabrikeinrichtung besteht aus einigen Kochgefäßen, die wenigstens so groß sein müssen, daß sie die doppelte Menge des Gesamtmaterials aufzunehmen vermögen. Für kleineren Betrieb genügen Gefäße aus feuerfestem Steingut, bei Dampfbetrieb sollen Hartbleibottiche, welche mit direktem oder indirektem Dampf zu heizen sind, Verwendung finden. Wegen der bei der Reaktion auftretenden schädlichen Dämpfe muß das Kochgefäß mit einem trichterförmigen Aufsatz versehen sein, dessen Abzugsrohr in einen gut ziehenden Kamin mündet. Auf der vorderen Seite des Aufsatzes befindet sich eine mit einem Schieber zu schließende Oeffnung, durch die man die aus Wasser (70 Teile), Phenol (20 Teile), Formalin (15 Teile) und Salzsäure (10 Teile) bestehende Mischung im Kochgefäß beobachten kann. Das mit dem Material beschickte Gefäß wird mit dem Aufsatz geschlossen

[1] Chem. Rev. über d. Fett- und Harzind. 19, 1912, H. 2.
[2] Farbenztg. 17, 1912, Nr. 18.

und das Gemenge gekocht unter zeitweiligem Umrühren durch die oben genannte Oeffnung. Wenn die Mischung zu kochen beginnt, entfernt man das Feuer bzw. schließt man das Dampfventil. Es tritt jetzt unter heftigem Kochen die Reaktion ein und währt ca. 10 Minuten. Die erste Arbeitsphase ist damit beendet. Die ganze Phenolmenge befindet sich in dem weißen Kondensationsprodukt. Die Unterlauge, bestehend aus Wasser, in dem noch 20½% des benutzten Formaldehyds und 80% der Salzsäure enthalten sind, wird in geeigneter Weise abgelassen oder abgehebert. Man kann sie noch weiter zur Bereitung des nächsten Ansatzes (statt Wasser) verwenden, bei Zugabe von Formalin und Salzsäure sind die darin noch vorhandenen Anteile in Abzug zu bringen. In dieser Weise kann noch weiter gearbeitet werden, wobei stets die entsprechenden Zusätze zu ermitteln sind. Auf die von der Unterlauge möglichst befreite Harzmasse gießt man kochendes Wasser mit etwas Zusatz von Salmiakgeist und wäscht zweimal kräftig aus. Ein drittes Mal wird ohne Ammoniakzusatz ausgewaschen. Nach dem Ablassen des Abwassers befreit man die Harzmasse durch Abdampfen in einem Abdampfgefäß von dem Rest des Wassers. Wegen ihres Wassergehaltes neigt die Harzmasse während des Abdampfens zum Schäumen, und es muß ihr Ueberlaufen verhindert werden. Nach völliger Verdampfung des Wassers fließt die Harzmasse ruhig; die Temperatur steigert man während der Operation allmählich auf 130—135° C. Hierbei verflüchtigt sich das etwa unveränderte Phenol, und der penetrante Karbolgeruch tritt zurück. Die Schmelzmasse läßt man nun abkühlen und parfümiert sie mit ca. 0,4% Heliotropin; ist dies zergangen, so wird die Masse in flache Blechformen ausgegossen, in denen sie nach vollständiger Abkühlung fest wird. Durch Umkippen der Formen fällt das Kunstharz, welches eine weingelbe bis rötlichbraune Farbe besitzt, durchsichtig und verhältnismäßig hart ist, heraus. In Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das erzielte Harzprodukt löslich. Wegen seiner Sprödigkeit eignet es sich nicht zur Lackfabrikation; eher kann man es zu Holzpolitur verwenden. Es wird hierzu nicht — wie bei der Schellackpolitur — mit Leinöl, sondern mit Mineralöl verfahren; die Politur soll tadellos ausfallen.

Bekanntlich besitzt Phenolharz (und auch dessen weingeistige Lösung) einen starken Geruch, zu dessen Verdeckung ein passender Riechstoff zugesetzt werden muß. K. Roban parfümiert mit Heliotropin. Es dürfte hier anzuführen sein, daß ein aus o-Kresol und Formaldehyd erzeugtes, harzartiges Präparat, bezeichnet als „Metakalin S" (Friedr. Bayer, Elberfeld), welches in meiner früheren Abhandlung[1]) beschrieben wurde, sich vorteilhaft dadurch von ähnlichen Produkten unterscheidet, daß den mit seiner Lösung angestrichenen Gegenständen kein unangenehmer Geruch anhaftet.

Von neueren Verfahren zur Herstellung schmelzbarer Phenolharze dürfte das von W. Aylsworth (East Orange, N. J., Ver. Staat. Pat. 1027794 vom 28. V. 1912)[2]) anzuführen sein. Man leitet bei diesem Verfahren zunächst eine Reaktion zwischen einem Phenol und Formaldehyd unter Zusatz einer kleinen Menge eines Kondensationsmittels und unter Einwirkung von Hitze ein. Das entstehende feste unschmelzbare Kondensationsprodukt wird zerkleinert, zur Ausscheidung von Wasser und flüchtigen Stoffen erhitzt, mit geeigneten Mengen Phenol gemischt, im geschlossenen Kessel erhitzt und der neue Phenol gelöst und dann bis zur Entstehung eines schmelzbaren Phenolharzes weiter erhitzt. Schließlich destilliert man das über-

[1]) Kunststoffe I, 1911, Nr. 2, p. 30.
[2]) Farbenztg. 17, 1912, p. 2027.

schüssige Phenol ab. Das Verfahren kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man das unschmelzbare Kondensationsprodukt (siehe oben) mit Phenol, Kresol oder einem Gemenge von Phenol und Naphthalin erhitzt und hierdurch in ein schmelzbares Produkt umwandelt; das überschüssige Phenol wird abdestilliert. F. Pollak (Berlin) (Engl. Pat. 21401 vom 14. IX. 1910 (30. XII. 1911))[1] wendet ein Verfahren an, bei welchem Phenol und Formaldehyd mit einer Säure (Menge mehr über 1½% des Endproduktes), ohne oder mit Zusatz eines Kondensationsmittels erhitzt wird. Der Zusatz von Formaldehyd und Säure findet in kleinen Mengen statt, bis sich ein lösliches durchsichtiges Harz gebildet hat, welches mit Asbest, Graphit, Sand, Metallpulvern, Teer, Harzen, Ölen usw. gemengt beim Erhitzen erhärtet. Da bei dieser Methode dem gehärteten löslichen Harz, um es zum Festwerden zu bringen, Harz bezw. Öl beigemischt werden kann, so läßt sich noch ein lösliches Präparat erzielen; würde mit Asbest, Graphit, Metallpulver etc. hingemengt werden, so resultierte ein unlösliches Produkt. K. Albert und L. Berend (Franz. Pat. 436720 vom 18. VIII. 1911)[2] erhitzen behufs Erzeugung einer hornartigen Masse ein inniges Gemenge aus Kasein (20 Teile), Phenol (25 Teile) und Ätznatronlösung (2 Teile) solange, bis sich eine zähe, dicke Masse bildet, der dann noch Phenol (50 Teile) und Trioxymethylen (10 Teile) zugesetzt werden. Man erhitzt auf 100° C., läßt die Reaktion sich vollziehen, fügt der Masse nochmals Trioxymethylen (10 Teile) bei und erhitzt wieder bis zum Aufhören der Reaktion. Nun läßt man die Masse etwas abkühlen und setzt allmählich unter vorsichtiger Erhitzung weiteres Trioxymethylen (8 Teile) zu. Man kocht weiter, bis eine genommene Probe beim Abkühlen erstarrt. Die erzielte Masse läßt sich mit verschiedenen Füllstoffen mischen, kann kalandert und geformt werden und erhält beim Erhitzen bis zu 20 Stunden — auf 80 bis 110° C. — verschiedene Härtegrade. Bekanntlich polymerisiert sich Formaldehyd sehr leicht, es entstehen je nach den Bedingungen: Paraformaldehyd (eine weiße, wasserlösliche Masse), Trioxymethylen (eine kristallisierte Verbindung) und Formose. Trioxymethylen, das bei dem oben geschilderten Verfahren verwendet wird, gibt beim Verflüchtigen wieder Formaldehyd. Es wurde schon ein Verfahren zur Darstellung unschmelzbarer Phenolharze (siehe oben) von W. Aylsworth mitgeteilt. Letzterer ließ sich noch weitere Patente (Engl. Pat. 3496/98 vom 11. II. 1911 bezw. 5. VI. 1912)[3] zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erteilen. Es werden zunächst schmelzbare Kondensationsprodukte durch Einwirkung von ca. 3 Molekülen Phenol auf 2 Moleküle Formaldehyd erzeugt. Man entwässert diese Produkte völlig und befreit sie von ungebundenem Formaldehyd. Wenn mit einem so hergestellten schmelzbaren Produkt Methylenamin-Verbindungen, z. B. Hexamethylen-Tetramin, erhitzt werden, so resultieren unschmelzbare Harze. Als Zusätze zu dem Prozeß dienen Verbindungen, welche das harte Endprodukt plastisch machen, z. B. Benzo-Phthal-Anhydride, gesättigte höhere Fettsäureanhydride, wie Stearinsäureanhydrid, Naphthalin usw. Man kann der Reaktionsmasse auch Farbstoffe, Farb- und Füllstoffe zusetzen.

Obige Kondensationsprodukte können ferner gemischt werden mit in der Hitze darauf einwirkenden Reaktionsmitteln, z. B. Hexamethylen-Tetramin oder anderen Methylenaminen, und die Endprodukte, in einem geeigneten Mittel, z. B. Alkohol oder Aceton gelöst, lassen sich als Lacke zum Überziehen von Eisen oder anderen Materialoberflächen verwenden. Auch wenn man die oben erwähnten schmelzbaren wasserfreien Produkte mit 5—10% Formaldehyd ohne oder mit Zusatz gewisser Hydrochloride, z. B. des Anilins, Hydroxylamins, Pinens usw. — letztere als Reaktionsbeschleuniger — erhitzt, bilden sich unschmelzbare Phenol-Formaldehyd-Harze. Nach einem franzö. Pat. (Nr. 441017), erteilt für J. W. Aylsworth, soll behufs Bildung eines unschmelzbaren Phenolkondensationsproduktes eine Methylenverbindung, z. B. Formaldehyd, durch ein Phenolharz absorbiert und dann bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt werden. Es entspricht diese Methode dem zuletzt angegebenen Verfahren, bei welchem auch das schmelzbare Phenol-Formaldehydprodukt ohne weiteren Zusatz mit Formaldehyd zu erhitzen ist, um ein unschmelzbares Produkt zu erhalten.

Bezüglich des oben erwähnten Hexamethylen-Tetramin ist anzuführen, daß es sich aus Formaldehyd und Ammoniak bildet. Es kommt in Form weißer Kristalle (Rhomboeder) vor. Nach dem Verfahren von Knoll & Co.[1] Ludwigshafen (Engl. Pat. 6429/11 vom 14. III. 1911 bzw. 3. VII. 1912) sollen behufs Herstellung unschmelzbarer, hellfarbiger, hornartiger Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nicht weniger als 2 Moleküle Formaldehyd auf 1 Molekül Phenol (nach Aylsworth auf 1 Mol. Formaldehyd ca. 3 Mol. Phenol) kommen. Phenol und Formaldehyd werden bei Anwesenheit von Kondensationsmitteln, wie Säuren, neutralen, alkalischen und sauren Salzen, Alkalien u. dgl. kondensiert. Man kann die ganze Menge des Formaldehyds gleich im Anfang des Verfahrens zusetzen oder den Ueberschuß erst beifügen, wenn die Bildung unschmelzbarer Harze bereits im Gange ist. Das Verfahren läßt sich auch in der Weise ausführen, daß Kondensationsprodukte des Phenol-Formaldehyds vor oder nach dem Härtungsprozeß mit Säure mit Formaldehyd behandelt werden. Findet diese Behandlung vor der Härtung statt, so ist ein Zusatz einer kleinen Menge eines Kondensationsmittels, z. B. Chlormethylalkohol, welcher sich in Formaldehyd und Säure spaltet, vorteilhaft. Es dürfte hier zu erwähnen sein, daß ein Verfahren, welches das „Härten" bezw. insbesondere „Erhärten" der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden bezweckt, bereits früher patentiert wurde (amerik. Pat. Nr. 965823 J. Hans Lebach, Ludwigshafen a. Rh.). Es wird zu diesem Behufe den Kondensationsprodukten vor deren vollständigem Erhärten eine die Erhärtung beschleunigende Substanz — eine Säure oder solche abspaltende organische oder anorganische Verbindung, z. B. Ester oder Aluminiumchlorid — zugesetzt.

Bei einem neuen Verfahren zur Herstellung unlöslicher Körper aus Phenolalkoholen läßt Leo H. Baekeland[2] (Yonkers, amerik. Pat. Nr. 1038475) auf Phenolalkohole [Saligenin, p-Oxybenzylalkohol (es gibt noch m-Oxybenzylalkohol)] Formaldehyd oder solchen entwickelnde Substanzen in Gegenwart von Kondensationsmitteln unter Druck und Erwärmung einwirken. L. H. Baekeland[3] erwarb früher auch ein Patent (österr. Pat. Nr. 52291) für ein Verfahren zur Herstellung von für die spätere Formung geeigneten Massen aus Kondensationsprodukten von Phenolen und Formaldehyd. Es werden die Zwischenprodukte aus Formaldehyd und Phenolen mit anorganischen oder organischen Farbstoffen in Gegenwart von Wasser als Verteilungsmittel gemischt, das Gemisch nach Art des Papierstoffes geformt und das

1) Farben-Ztg. 17, 1912, p. 1032.
2) Farben-Ztg. 17, 1912, p. 1964.
3) Farben-Ztg. 17, 1912, p. 2137—2138.

1) Farben-Ztg. 17, 1912, p. 1348.
2) Kunststoffe 3, Nr. 5, p. 9.
3) Kunststoffe 2, Nr. 11, p. 218.

Wasser in der bei der Papierbereitung bekannten Weise benötigt. S. Dinnanns (Zürich-Wollishofen, D. R. P. Nr. 246038) fand, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Schwefelammonium harzartige Produkte entstehen, welche für sich allein oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Chloroform usw. Verwendung finden können. Wenn man z. B. ein nach obigem Verfahren erzeugtes Kondensationsprodukt im Vakuum erwärmt, in die Masse einen zur elektrischen Leitung bestimmten Draht bringt, und diesen dann nach einiger Zeit wieder aus der Masse herauswickelt, so erscheint der Draht mit einem alkalibeständigen Schutzüberzug versehen. Es wurde nämlich gefunden, daß derartige Produkte gegen Alkalien recht widerstandsfähig sind. Außer zur Herstellung von Ueberzügen elektrischer Leitungsdrähte können diese Harzpräparate zu Gefäßauskleidungen, zur Imprägnierung von Holz, Faserstoffen u. dgl. verwendet werden.

Gaston Mauthner, Lemberg (D. R. P. 247181) entdeckte, daß man unter Einwirkung von Mineralsäuren als Kondensationsmittel aus Zellulose und Phenolen technisch verwertbare, schmelzbare oder unschmelzbare harzartige Kondensationsprodukte herstellen kann. Die Reaktion verläuft in verschiedenen Phasen, in deren sie bei geeigneter Führung auch unterbrochen werden kann und liefert demgemäß Produkte von verschiedenen Eigenschaften. Der Verlauf des Prozesses wird beeinflußt durch Temperatur, Mengenverhältnisse der Komponenten (Zellulose, Phenole) und Menge der Kondensationsmittel (vorzugsweise Schwefel- und Salzsäure). Die zuzusetzende Menge der Kondensationsmittel kann gering sein, doch verläuft die Reaktion mit steigendem Gehalt an Säuren rascher, unter Umständen sogar plötzlich, in welchem Falle sie allerdings sofort zum Endprodukt führt. Die Temperatur, bei welcher man die Kondensation bewirkt, ist abhängig von der Menge der Säure und von der Natur der gewünschten Produkte. Das beim Zusammenbringen von Zellulose und Phenolen unter dem Einfluß von Säuren bereits in der Kälte rascher in der Wärme beginnende Reaktion führt zunächst zur Bildung flüssiger Produkte, bei weiterem Fortschreiten der Reaktion verändern sich diese und gehen in knetbare, plastische Massen über, welche ihrerseits bei weiterem Erhitzen zu festen, harzartigen Körpern erstarren. Je nach der Höhe der dabei angewendeten Temperatur und der Zeitdauer der Einwirkung entstehen dabei weiche, schmelzbare oder unschmelzbare Produkte.

Das schon früher erwähnte Aldehydharz stellt Thor Ekecrantz (Arkiv för Kemi 4, Nr. 27 d. Chem. Zentralbl. 1912) nach folgendem Verfahren her. Es wird ein Gemisch von Acetaldehyd und Alkohol bis auf —20° abgekühlt und dann 10%ige alkoholische Natronlauge bei einer Temperatur von nicht über + 10° hinzugegeben. Hierauf läßt man einige Zeit in der Kälte, dann während 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt schließlich am Rückflußkühler bis der Geruch verschwunden ist. Die Hauptmenge des Alkohols wird alsdann unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von nicht über 30° abdestilliert und die dickflüssige rotbraune Masse in einer Porzellanschale mit 4%iger Natronlauge wiederholt erwärmt. Das gewonnene Produkt ist nach dem Erkalten brüchig, es wird getrocknet, pulverisiert und behufs Reinigung aus Aetherlösung durch Wasser gefällt. Den erhaltenen voluminösen, gelbbraunen Niederschlag trocknet man über Phosphorsäureanhydrid. Die Säure des Aldehydharzes, welche sich in der Natronlauge in Lösung befindet, kann gewonnen werden, indem man die Lauge auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten filtriert. Es wird dann scharf mit 10%iger Salzsäure neutralisiert, ausgeäthert, getrocknet und verdampft. Man erhält eine gelbbraune, dickflüssige Masse. Im gereinigten Zustande stellt das nach obigem Verfahren erzeugte Aldehydharz ein gelbbraunes, hygroskopisches Pulver dar. Es ist in Alkohol, Azeton und Chloroform leicht löslich, in Benzol und Aether löst es sich nur teilweise auf, in Wasser und Petroläther ist es unlöslich. Bei ca. 105° beginnt das Produkt zusammenzusintern, bei 130—140° schmilzt es unter Aufblähen. Bezüglich der technischen Verwertung dieses Aldehydharzes wurde bis jetzt nichts veröffentlicht.

Chr. Ellis und Koeppen, Berlin-Tempelhof (D. R. P. Nr. 253437) ließ sich ein Verfahren zur Herstellung eines harzartigen Kondensationsproduktes patentieren[1]. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisationsprodukte des Cumarons und Indens bei mehr oder weniger hoher Temperatur (je nach dem Grade der gewünschten Infolge der Behandlung erzielten Eigenschaften) während 3 bis 5 Stunden mit einem kräftigen, kaum erwärmten Luftstrom behandelt. Es ist in neuerer Zeit gelungen, natürliche Harze (Weichharze) durch Polymerisationsprodukte des Cumarons und Indens in mancher Beziehung zu ersetzen. In ihren Eigenschaften und Wirkungen gleichen die Präparate im allgemeinen den Weichharzen, sie sind aber noch mehr als das Kolophonium zerfließend und nachklebend. Durch das obenerwähnte Verfahren wird ein hartartiges Produkt erzielt, welches in mancher Hinsicht den gehärteten Harzen ähnelt. Das neue Harzpräparat ist hart und spröde, klebt nicht nach, trocknet mit erhöhtem Glanz auf und fördert das Trockenvermögen der damit hergestellten Firnisse oder Lacke. Bekanntlich ist Cumaron eine den Benzolkohlenwasserstoffen (besonders dem Pseudocumol) sehr ähnliche Verbindung, welche diesen Kohlenwasserstoffen im Steinkohlenteer begleitet und daraus auch hergestellt wird. Cumaron zeigt eine sehr indifferente Natur, es ist flüssig und besitzt einen Siedepunkt von 170—171°. Durch Mineralsäuren wird es unter Rotfärbung und Polymerisation verharzt. Inden kommt auch im Steinkohlenteer vor. Es stellt in reinem Zustande ein wasserhelles Öl dar, riecht naphthalinartig und besitzt den Siedepunkt 180°. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es ebenfalls verharzt.

Von anderen patentierten Verfahren, die bereits in meiner Abhandlung „Neuere Ersatzstoffe und Präparate der Lackbranche“ mitgeteilt wurden, sind noch erwähnenswert: Die Darstellung von löslichen Harzpräparaten mittels Phenolen und Formaldehyd von Kroll & Co. (Ludwigshafen a. Rh.)[2] und L. Steinmee (Berlin[3]), sowie von Friedr. Bayer & Co. Elberfeld[4]). Bei letzteren Verfahren können an Stelle von Phenol dessen Homologen, wie Kresole und an Stelle von Formaldehyd dessen Polymolekularen oder Formaldehyd abspaltende Substanzen Verwendung finden. Auch werden bei diesen Methoden den gebildeten Phenolharzen Salze der hydroschwefligen Säure oder Alkalisalze der Formaldehydsulfoxylsäure beigefügt, um dadurch die Reaktion zum Stillstand zu bringen. Louis Blumer (Zwickau[5]) behandelt die in bekannter Weise erzeugten alkalilöslichen Phenolharze, einer oder alkalisch mit Oxydationsmitteln, wie Persulfaten oder Perboraten. Die gewonnenen Produkte sind geruchlos und gegen Luft und Licht unempfindlich. Bei dem Verfahren von Ernst Kunze[6]) dient — bei der Herstel

---

[1] Chem. Rev. über die Fett- und Harzind. 26, 19. 4. p. 21.
[2] D. R. P. Nr. 219299 und 219 2?? d. Chem. Zentralbl. 2010, I. p. 928 und 1075.
[3] D. R. P. Nr. 2?? 0?? d. Chem. Zentralbl. 1910, I. p. 9?4.
[4] D. R. P. Nr. 224711 vom 8. III. 1910.
[5] D. R. P. Nr. 217?6? d. Chem. Zentralbl. 1911, I. p. 396.
[6] Französ. Pat. Nr. 12??6? in Helm. Rundsch.

lung eines hellen und haltbaren Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd — Ammoniak als Kondensationsmittel und die Reaktion lässt man in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und event. Schwefelkohlenstoff vor sich gehen. Das erzielte Produkt unterwirft man einem Druck von 100 Atmosphären und erhitzt es auf über 130°. Ludwig Berend (Aachen[1]) ließ sich ein

[1]) D. R.-P. Nr. 222 912 d. Chem. Rev. über die Fett- und Harzind. 1912 H. 8, p. 198.

Verfahren zur Darstellung von weissen, in Alkohol, Aether, Azeton und Chloroform löslichen Kondensationsprodukten aus den Salzen aromatischer Amine mit Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren und Formaldehyd patentieren. Die harzsauren oder fettsauren Salze primär aromatischer Amine oder ihrer Kernsubstitutionsprodukte werden mit Formaldehydlösung oder polymerem Formaldehyd erhitzt.

(Fortsetzung folgt.)

Klebstoffe und Bindemittel
(ausser Leim, Gelatine, Dextrin und Kitten.)

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Kausch, Berlin.

(Fortsetzung.)

a. Aus Eiweißstoffen (Kasein, Kleber usw.) hergestellte Klebmittel

Lösungen, die das Albumin bei der Fixierung von Farbstoffen auf der Faser ersetzen können, entstehen nur durch Säuren oder Alkalien löslich gemachten Eiweißstoffen und Substanzen die die Fähigkeit haben, die Abscheidung herv. Gewinnung der gelösten Proteinstoffe oder Peptone bei höherer Temperatur herbeizuführen wie Kalkazetat, Chlorkalzium, Magnesiumazetat, Kalksulfonat, Chlormagnesium, Magnesiumsulfonat, Tonerdeazetat oder Zinkoxyd und Kochsalz und Kaliumsulfat. Ferner erhält man feste Körper, die in der Kälte vollkommen in Wasser löslich sind und Lösungen geben, aus denen sich bei höherer Temperatur die Eiweißstoffe unlöslich abscheiden, durch Eindampfen von Lösungen aus durch Säuren oder Alkalien löslich gemachten Eiweißstoffen und Salzen wie glykolschwefelsaure, glykolbernsteinsaure, salizylschwefelsaure, bernsteinschwefelsaure, glykolphosphorsaure, glyzerinphosphorsaure, glyzerinbernsteinsaure, glyzerinschwefelsaure, pyro- und metaphosphorsaure Salze der Alkalien, Erdalkalien, der Tonerde oder des Zinkoxyds und Kochsalz (Julius Hofmeier in Prag, D. R. Patent Nr. 18 531).

Ein in Wasser unlösliches oder lösliches Eiweiß versetzt Christian Wilhelm Luther in Reval (Russl.) mit künstlichem Kalk oder dergl. und Wasser und erzielt so einen zum Leimen hygroskopischer poröser organischer Stoffe geeigneten Leim (baltischer Patent Nr. 21 774/1896, 16 432/1905).

Um einen nicht giftigen Klebstoff für nichtporöse Flächen (Papieretiketten usw.) zu schaffen, löst Plinatur einen Eiweißstoff eventuell im Gemisch mit anderen und setzt ihm einen hygroskopischen Stoff (Glyzerin) zu (französisches Patent Nr. 375 767).

Die Erste Triester Reisschäl-Fabriks-Aktien-Gesellschaft macht Proteine oder solche enthaltende Stoffe dadurch löslich, daß sie die genannten Substanzen mit Wasser erhitzt oder kocht nach Zusatz von Persalzen (Perborat, Perkarbonat usw.) (französisches Patent Nr. 413 495).

Den breitesten Raum in dieser Gruppe nehmen zweifellos die aus Kasein, dem in der Milch enthaltenen Eiweißstoff ein.

Dem Gummiarabikum gleich klebend, dabei von angenehm süßlichem Geschmack und löslich in kaltem und warmem Wasser ist das Präparat, das nach Vorschrift der Patentschrift Nr. 37 074 durch Aufkochen von 20 kg Kandiszucker in 7 kg frischer Kuhmilch, Zusammenrühren dieses Gemisches mit 50 Kilo 36gradigem Natronwasserglas und Eindampfen des Ganzen bis zu gewünschter Konsistenz entsteht (M. Strasser in Niederschönhausen b. Berlin).

Mittels Kaseinleims leimen E. Kanppach und L. Burgel in Zauchtel (Mähren) in der Weise, daß sie die zu vereinigenden Flächen mit amerikanischem Kaseinleim bestreichen und trocknen lassen, worauf sie die Flächen mit Kuhbier oder Milch überstreichen und sodann aneinander pressen (D. R. Patent Nr. 66 209).

Ferner ist hier das Verfahren von Carl Wittkowsky in Berlin, gemäß welchem Kasein mit Kalk gemischt und dem Brei Wasserglas zugesetzt werden soll. Dieses besonders zum Anfleimen von Fournieren Verwendung findende Produkt wird auf die Oberflächen der miteinander zu verbindenden Holzblätter gebracht und diese dann durch Druck unter Erwärmen zusammengefügt (D. R. Patent Nr. 60 156, österreichisches Patent Nr. 21 265, ungarisches Patent Nr. 43 553, französisches Patent Nr. 213 503, britisches Patent Nr. 8347/1891 und amerikanisches Patent Nr. 537 096).

Dieses Kaseinklebemittel kann man nach Angabe der Patentschrift Nr. 154 289 (österr. Patent Nr. 7564) (Franz Jeromin in Berlin) dadurch verbessern, daß man das mit dem Kalkhydrat, Wasser und Wasserglas zu mischende Kasein vorher bei gewöhnlicher Temperatur mittels einer zur Bildung des neutralen Kaseinats nicht hinreichenden geringen Menge Kalkhydratwassers zur Aufquellung bringt. Dadurch wird die Ergiebigkeit des Klebmittels erheblich erhöht.

Ferner erhält man einen Klebstoff, wenn man zu einer durch Kochen verdickten Lösung von Kasein, Kristallin und Leinöl Alaun, Kandiszucker und Dextrin zusetzt und das Gemisch bis zur Bildung eines homogenen Breis kocht, worauf noch Wasserglas zugegeben wird (J. Großpietsch in Breslau, D. R. Patent Nr. 132 895).

Pulverförmig und in kaltem und heißem Wasser löslich ist das von William A. Hall in Bellows Falls (Vermont) aus Kasein, Alkali und Borsäure erzeugte Produkt (amerikanischer Patent Nr. 623 541).

Einen sehr guten und wasserfesten Klebstoff ergibt ein Gemisch von Kasein, Natriumphosphat, Natriumsulfit und Kalk W. A. Hall, französisches Patent Nr. 330 304, britisches Patent Nr. 6815/1901, amerikanisches Patent Nr. 684 545). Der Genannte mischte auch Kasein, Zinkoxyd, Ammoniak und Wasser (amerikanisches Patent Nr. 695 926).

Ferner gewinnt Hall durch Einwirkenlassen von Formaldehyd auf eine ammoniakalische Kaseinlösung einen für die Papierfabrikation in erster Linie geeigneten Klebstoff (amerikanisches Patent Nr. 553 237).

Endlich stellt Hall einen Kaseinklebstoff in der Weise her, daß er granuliertes Kasein in eine sehr konzentrierte Stärkelösung einbringt und damit verrührt. Eventuell kann man während des Mischverfahrens noch Alkali zusetzen (amerikanisches Patent Nr. 758 064).

Ebenfalls körniges Kasein verarbeitet Andrew A. Denham in New York, indem er es mit tierischem Leim kombiniert (amerikanisches Patent Nr. 739 657).

Um aus Kasein einen Klebstoff von hoher Bindekraft herzustellen, mischt Alexander Bernstein in Berlin der alkalischen Kaseinlösung-, Baryum- oder Magnesiumchlorid sowie Wasserglas bei (D. R.-Patent Nr. 190 658, österreichisches Patent Nr. 35 054).

Ferner mischt Bernstein eine alkalische Kaseinlösung mit Wasserglas und einem Salz der Erdalkalien oder der Magnesiumgruppe (britisches Patent Nr. 19 557/1906). Er erhält auf diese Weise einen Leimersatz.

Haltbar soll endlich das Produkt sein, das nach der Vorschrift der österreichischen Patentschrift Nr. 41 743 (A. Bernstein in Berlin) dadurch erhalten wird, daß man Alkalikaseinat und eine Harzlösung miteinander in Gegenwart von Salzen der Flußsäure oder Kieselflußsäure in Verbindung bringt.

Thomas Alfred Hayner in Hoboken fand, daß man Kasein durch Mischen mit Natriumbikarbonat, Borax, Wasserglas und eventuell Wachs in einen Leimersatz überführen kann (britisches Patent Nr. 2781/1899).

Ferner will Hoyuer durch Kneten von Kasein mit Alkali einen Leimersatz schaffen (amerikanisches Patent Nr. 689 040).

Schmierkäse und Kalk mischt Gustav J. Groendler in St. Louis (Miss.) und hebt das Gemisch bis zum Gebrauch in luftdicht schließenden Gefäßen auf (amerikanisches Patent Nr. 633 834).

Flüssig ist der Kaseinleim von Hermann Holder in Charlottenburg, der durch Behandeln von trockenem Kasein mit einer Borax- oder Ammoniaklösung unter eventuellem nachträglichem Zusatz von flüssiger Stärke entsteht (britisches Patent Nr. 19 668/1897).

Weiterhin verarbeitet J. R. Hatmaker Kasein mit Baryumoxyd, Strontiumoxyd oder Baryumhydroxyd und Wasser zu stark bindenden Klebstofflösungen (französisches Patent Nr. 311 607).

Durch Zusetzen von Alkaliborat zu mit Tannin aus Milch gefälltem Kasein gewann Charles H. Bellamy in Philadelphia einen Kaseinleim (amerikanisches Patent Nr. 681 436). Ferner ließ sich der Genannte auch die Verarbeitung von animalischem oder vegetabilischem Eiweiß in der gleichen Weise in Amerika schützen (amerikanisches Patent Nr. 681 435).

Sehr dünne zu verschiedenen Zwecken verwendbare Kaseinlösungen erhält man nach Angabe der britischen Patentschrift Nr. 28 257/1902 (Casein Company of America in New York) aus dem Einwirkungsprodukt eines löslichen Oxalats auf Kasein.

Mit Lab gefälltes Kasein soll nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 959 348 (Mone R. Isaacs in Philadelphia) mit Natriumfluorid, einer alkalischen Substanz (Natriumbiborat) und Wasser einen zum Papierleimen und Gewebeappretieren geeigneten Klebstoff geben. Einer älteren Erfindung gemäß verwendete er in gleicher Weise Kasein in trockenem gepulvertem Zustande (amerikanisches Patent Nr. 838 785).

Kasein wird nach Julius Tainau in Philadelphia durch Behandeln mit einem löslichen Alkali und Mischen mit einer Kampferlösung (Alkohol und Formaldehyd) in einen flüssigen, sich nicht zersetzenden Leim übergeführt (amerikanisches Patent Nr. 851 913).

Ferner hat man eine Kaseinboraxlösung mit Viskose (Zellulosexanthogenat) zu einem Klebmittel vereinigt und diesem Arbeat und Kaolin bzw. Formaldehyd zugesetzt (Société Le Fibrocol, französisches Patent Nr. 349 885).

Kaseinalkalilösung, Oel (Leinöl) und Teer (oder ein Kohlenwasserstoff) werden nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 788 837 zu einer als Klebstoff verwendbaren Emulsion verarbeitet (Gaston Amédée Thubé und Louis Preau kert in Nantes).

Abgerahmte Milch kondensiert Richard Heim in Cruso (New York) und dampft sie nach Ansäuerung bis zur Trockene (amerikanisches Patent Nr. 628 559). Auf diese Weise gelangt es ohne vorherige Abscheidung des Kaseins Milch direkt in einen Klebstoff überzuführen.

Louis Morsche stellt einen Klebstoff für Porzellan, Glas oder Metall in der Weise her, daß er Zement mit Kasein, Bluteiweiß oder analogen, Albumin enthaltenden Stoffen mischt (französisches Patent Nr. 403 260).

Die kleberhaltigen Abwässer von der (Weizen-) Stärkefabrikation verarbeitete Arthur S. Hoyt in Brooklyn in der Weise zu ein für verschiedene Zwecke geeignetes Produkt, daß er die noch darin enthaltene Stärke absitzen ließ und die gleichzeitig resultierende, Eiweißstoffe enthaltende Lösung mit einem Eiweißkoagulationsmittel (Alaun) behandelte oder zur Trockene abdampfte (amerikanisches Patent 709 544 und Nr. 710 461).

Kleber wird durch Behandeln mit gasförmiger schwefliger Säure nach Vorschlag von Dr. E. Donath in Leipzig in einen das Dextrin übertreffenden Klebstoff übergeführt (D. R. Patent Nr. 172 610, österreichisches Patent Nr. 27 795).

Den Kleber, der von der Stärke getrennt worden ist, kühlt Louis Alphonse Morel in Perreab, glättet und trocknet ihn auf Horden (amerikanisches Patent Nr. 698 534).

Durch Fermentation von Kleber gelangt Herbert John Haddon in London zu einem Leimersatz (britisches Patent Nr. 12 697/1903).

M. A. Hoegert vereinigt unter gelindem Erwärmen Gliadin (aus Kleber), Alkohol, Türkischrotöl (Natriumrizinusulfonat) und Formaldehyd zu einem besonders für Leder und Holz zu verwendenden Klebstoff (französisches Patent Nr. 351 287).

Die Rückstände von der Stärke (Maisstärke-) fabrikation behandeln Thomas B. Osborne in New Haven (Conn.) und Robert W. Cornelison in Bloomfield (N. J.) mit Alkalilösung, filtrieren den unlöslichen Rückstand ab, fällen das Zein der Lösung und behandeln den Niederschlag mit Alkohollösung. Es resultiert eine konzentrierte als Klebstoff verwendbare Lösung (amerikanisches Patent Nr. 691 966).

Blutfibrin löst Julius Hofmeier in Wien verdampfte die Lösung zur Trockne, löste den Rückstand in Wasser und versetzte die neuerliche Lösung mit einem Koagulationsmittel (Chromat, Kaliumferricyanid) (amerikanisches Patent Nr. 682326).

Aus Keratin (gewonnen durch Behandeln von Hornspänen mit Lauge) und Kartoffelmehl und eventuell Wasserglas erzielt Julius Wezel in Leipzig einen Leimersatzstoff (britisches Patent Nr. 23250/1900).

Hier sind schließlich noch diejenigen Verfahren zu nennen, gemäß welchen Leim mit verschiedenen anderen, eventuell auch Klebstoffe darstellenden Substanzen auf Bindemittel verarbeitet wird.

Ein trockenes Produkt stellt das Klebmittel nach John H. Dey in Albany (New York) dar, das durch Verdampfen der Flüssigkeit einer Paste aus Mehl, Leim und Alkohol und Mahlen des so entstehenden Produktes entsteht (britisches Patent Nr. 14014/1889).

Ferner mischte Saunders Methyläther, Schwefelkohlenstoff, Rohguttapercha, Leim und Kautschuk zu einem Klebstoff (britisches Patent Nr. 1727/1890).

Für Buchbinderzwecke eignet sich das Gemisch von Leim, Zucker, Chlorkalzium, Gummilösung und Glyzerin (Hugh G. Smiley in Chicago, amerikanisches Patent Nr. 556700).

Ferner vereinigt James Howden in Glasgow (britisches Patent Nr. 3073/1897) Leim, Pech, einen natürlichen Gummi (?), Glyzerin, Eisenoxyd, Gerbsäure und Soda zu einem Dichtungs- und Bindemittel.

Durch Mischen von gelöstem Leim, Schwefel, Borromeulfat, Alaun, Kollodium, Schwefel, Essig (Essenz), Salpeter- und Ameisensäure erzielen Daniel Forbes und Selden Weymouth in Bristol ein für Reederei geeignetes Bindemittel (britisches Patent Nr. 18864/1890).

Besonders in Stiftform als Klebstoff gut verwendbar ist das aus Leim, Glykose, Glyzerin, Ammoniumnitrat, Essigsäure oder Karbolsäure und einem ätherischen Oel gewonnene Produkt (britisches Patent Nr. 17193/1896, John Adam Link in Washington).

Zum Befestigen von Kanevasüberzügen auf Holz- oder Metallkugeln eignet sich nach Elmer E. Hawes in Providence (Rhode Island) ein Gemisch von Teer, Harz, Leim, Essig, Salz und Mehl, das erhitzt worden ist (amerikanisches Patent Nr. 501937).

Ewald Tessen in Rostock erhitzt Leim oder Gelatine, versetzt das dann befindliche Fett mit Kalihydrat, setzt trockenes Chlormagnesium und schließlich Kaliseife zu. Das erhaltene Produkt gibt mit Farbstoff gute Leimfarben (amerikanisches Patent Nr. 505615).

Ein sogenanntes Beizpulver, eine Substanz, die vor dem Auftragen der Malerei auf Wände aufgebracht wird, erhält man nach der Erfindung von Koehn & Beck in Krefeld dadurch, daß man eine in gewöhnlicher Weise durch Quellen und Kochen von Leim erhaltene Lösung zwischen Leimes so weit mit kalzinierter Soda oder Alaun versetzt, bis eine fast trockene Masse entsteht, die nach völligem Erkalten gepulvert wird (D. R. Patent Nr. 106723 und 110785).

Setzt man einer Formaldehydleimlösung vor dem Erstarren flüchtige Säuren, wie Essig-, Salz-, Salpetersäure oder dergleichen zu, so entsteht nach Angabe der Patentschrift Nr. 131494 (Dr. D. Merck in Wiesbaden) ein beim Aufbewahren flüssig bleibendes, bzw. sich durch gelindes Erwärmen wieder verflüssigendes Klebmittel.

Elastisch und das Rutschen der Treibriemen verhindernd ist der Riemenscheibenbelag, der aus einem Gemisch von Faserstoffen, Leim, Mehl, Alaun, Soda, Borax, Terpentin und Glyzerin besteht (Firma Josefine Wurbs in Tetschen a. E., D. R. Patent Nr. 153460).

Einen 3—4 Prozent Schwefel enthaltenden Leim erhält man nach dem Vorschlage von Wladimir Sadikoff in St. Petersburg durch Behandeln von Leim oder Leim gebenden Stoffen mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkalien, Erdalkalien oder deren Salzen unter gelindem Erwärmen (D. R. Patent Nr. 192344).

Harz, Seife, Leim, Formaldehyd, Glyzerin und stärkehaltiges Material sowie ein Oel und Wasser ergeben nach Claude Kennedy Mills in London (A. W. Herrington Company in New York) einen für Papiermaché zu empfehlenden Leim (britisches Patent Nr. 9650/1908).

Um Leim (Fischleim), Gummiarabikum oder dergleichen zum Leimen von Porzellan usw. verwenden zu können, ohne einen braunen Rand an der Klebstelle befürchten zu müssen, versetzt Otto Ring die Klebemittel mit Pigmentfarbstoffen (Schwerz. Weiß, Rot, Blau, Gelb) (französisches Patent Nr. 436343).

Leim, Zucker, Wasser, Wasserglas, Alaun, Salicylsäure und eine antiseptische Substanz mischt Alfred H. Thiemer in Springfield (Mass.) (amerikanisches Patent Nr. 737539).

Ein Bindemittel für (Leim-) Farben gewinnt John Claus in Hamburg aus Leim, Oel und Mehl (britisches Patent Nr. 13004/1894).

Zum Zusammenleimen von Holz (Furnieren) empfiehlt Joh. Heinrich Julius Bereele in Waterloo (England) ein Gemisch von Leim, Leinsamen und Wasserglas. Eventuell löst er den Leim in schwachem Kalkwasser (amerikanisches Patent Nr. 705816).

Zum Vereinigen von keramischen Scheiben und dergleichen empfiehlt Charles Myers in Akron (Ohio) das giftige Gemisch von Leim, Sublimat und Strychnin (amerikanisches Patent Nr. 624501).

Essig, Leim, Dextrin, Terpentin und Gummi sind die Bestandteile des Klebmittels von Jacob W. Wechter in Washington (Col.) (amerikanisches Patent Nr. 634047).

Ein Leimpulver resultiert, wenn man Leim in Wasser quellen läßt, kocht, mit Alaun (Soda) versetzt, das Ganze trocknet, pulverisiert und mit Alaun und Kaliseife versetzt (Ludwig Beeck in Crefeld, amerikanisches Patent Nr. 644889).

Herman Arledter in Garston vereinigt Harz- und Leimlösungen mit einem Phenol oder Phenanthen zu einem Klebemittel für alle möglichen Stoffe (britisches Patent Nr. 1049/1903).

Ein Gemisch von reinem Chondrin und reinem trocknen gepulverten Glutin entsteht, wenn man nach dem Vorschlage von James Miller Neil in Toronto (Ontario) Leimlösung mit einer Säure (Salz-, Essigsäure) zwecks Abscheidung des Chondrins versetzt, letzteres abfiltriert, die Lösung alsdann mit Alkohol zwecks Abscheidung des Glutins behandelt und sodann das getrocknete Glutin und das Chondrin mischt (amerikanisches Patent Nr. 1003523).

(Schluß folgt)

Durch Behandeln von Gelatine mit Kreosot oder dessen Bestandteilen resultiert nach Angabe der britischen Patentschrift Nr. 23030/1907 ein als Klebmittel geeignetes Produkt (William Henry Parkin und Whipp Brothers and Tod Limited in Manchester).

3. Aus Seepflanzen und Mooren hergestellte Klebstoffe.

Seepflanzen (Fucoideen, Florideen, Zoosporeen, Carragheenmoos) werden nach dem Vorschlage von Thomas James Smith bzw. der Firma „Improvements in the Extraction of Mucus or Mucilage from Sea Weed and other Marine Plants and in the Preparation and Employment of the same" mit heißem oder kaltem Wasser, eventuell unter Zusatz von Alkohol, Kalk, Soda oder dergleichen zwecks Erzielung eines Klebstoffes extrahiert (britisches Patent Nr. 673/1879).

Eine durchsichtige, klare, geruchlose und haltbare Flüssigkeit von außerordentlicher Klebkraft wird nach Ignaz Baasis in Worms (D. R. Patent Nr. 61703) durch Kochen von Carragheenmoos in einer Pottaschelösung, Eindampfen und Filtrieren der Lösung und Zusetzen von erwärmtem Natronwasserglas, Cerate und Glycerin hergestellt.

Klare Agarlösungen sollen nach dem Vorschlage von M. Muetzelkin in Berlin (D. R. Patent Nr. 148489, österreichischen Patent Nr. 15826, französischer Patent Nr. 330595, britischer Patent Nr. 11625/1903) dadurch erhalten werden, daß man Agar-Agar mit den notwendigen Mengen Wasser und einer organischen Säure unter Druck erhitzt, wobei der Säurezusatz 1,5 Prozent der trocknen Agarsubstanz nicht übersteigt.

Albert L. Martin in Clinton (Iowa) kocht Carragheen, filtriert und konzentriert den erhaltenen Extrakt (amerikanischer Patent Nr. 741 724).

Ferner lassen sich nach Stolle & Kopke in Rumburg (Böhmen) aus unlöslichen Gummiarten, Algen, Flechten und dergleichen lösliche Produkte erzielen, wenn man die genannten Stoffe in verdünnten Perboratlösungen quellen läßt und dann kocht (D. R. Patent Nr. 204361, schweizerischer Patent Nr. 41647, britischer Patent Nr. 1353/1908, amerikanischer Patent Nr. 900274, Ferdinand Fritsche in Rumburg).

Ebenfalls Carragheen verarbeiten H. Bruhn und Timpke auf einen in der Malerei verwendbaren Leim, indem sie die genannte Substanz trocknen, erhitzen auf 170° und zerkleinern, worauf das Pulver mit einer geringen Menge Soda gemischt wird. Bei Benutzung wird der Leim mit dem Farbstoff gemischt und mit kochendem Wasser behandelt (französisches Patent Nr. 381 323).

Als Ersatz für Leder-, Knochen- und Knorpelleim soll ferner der Leim dienen, der nach Angabe der Patentschrift Nr. 222513 (J. Stocker und F. Lehmann in Berlin) in folgender Weise hergestellt wird: Seetang, Agar-Agar oder andere Meeresalgen werden im Wasser zum Quellen gebracht und die filtrierte Lösung wird unter Zusatz einer schwachen Säure (Essigsäure) und eines Gerbstoffes (Tannin) längere Zeit erwärmt bzw. zum Kochen erhitzt und dann erstarren gelassen. Zweckmäßig werden die zur Verwendung kommenden Algen in getrocknetem, pulverisiertem Form verwendet, ohne den Zellstoff der Pflanze von den in ihr enthaltenen Kolloidstoffen zu trennen. Später ersetzten die genannten Erfinder den Gerbstoff durch Klebstoffe wie Dextrin, wodurch das Produkt billiger und löslicher wird (D. R. Patent Nr. 226005, österreichisches Patent Nr. 52611, französischer Patent Nr. 408240, britischer Patent Nr. 26731/1909).

Setzt man zu einer aus Seetang mit Soda oder Pottasche gewonnenen Lösung Kalkmilch oder Kalkwasser zu, so resultiert nach dem Vorschlage von Ernest Herrmann in Paris ein pulverförmiger, wasserlöslicher Klebstoff, der für Gewebeappretur, Fadenschlichtung, Leimfarbenherstellung usw. Verwendung finden kann (D. R. Patent Nr. 145916).

Behandelt man Agar-Agar mit Ozon, so gewinnt man nach H. Hey in Halberstadt ein leicht in heißem Wasser lösliches, beim Erkalten keine Knotenbildung zeigendes Klebemittel (D. R. Patent Nr. 155747).

Ein festes Produkt in Form von Täfelchen aus Algen gewinnt Léon Ceil dadurch, daß er einen Algenextrakt mit Stärke mischt und auf mit Öl überstrichenen heißen (Metall-) Platten in dünnen Schichten unter 100° C trocknet (französisches Patent Nr. 317942).

Zwecks Gewinnung von Alkalitangaten, die sich zur Herstellung von Klebmitteln geeignet erweisen, behandelt A. Krefting in Christiania Tang nach eventueller Auslaugung mit Wasser und Säure mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien (D. R. Patent Nr. 95185 und 101399).

Weiterhin wird Tangsäure dadurch in ein trocknes, neutrales, wasserlösliches Klebmittel übergeführt, daß man die in üblicher Weise gewonnene Tangsäure warm preßt und in zerkleinertem Zustand der Einwirkung von Ammoniakdämpfen solange aussetzt, bis die Säure in Ammoniumtangat übergegangen ist, worauf dieses zwecks Entfernung überschüssigen Ammoniaks getrocknet wird (Société Française le Norgine in Paris, D. R. Patent Nr. 182897, Ernest Herrmann in Paris, österreichisches Patent Nr. 32442, britischer Patent Nr. 9622/1906, amerikanischer Patent Nr. 872179).

(Schluß folgt.)

Referate.

Dr. C. Piest. Beiträge zur Kenntnis der Zellulose. Zeitschrift für angew. Chemie 1912, S. 24.

Prozentige Lösungen von Nitrozellulose werden, nach mehrmonatlichem Stehen Fasernbungen. Die Viskosität wird geringer. Die geringere Viskosität nach dem Stehen ist nicht auf das Niederfallen grob suspendierter Teilchen zurückzuführen. Sie wird bewirkt durch geringe Verunreinigungen der Nitrozellulose, wie Reste der Oxyzellulose, welche durch stärkeres Bleichen der Baumwolle oder durch den Waschprozeß der Nitrozellulose entstehen. Je dickflüssiger Nitrozelluloselösungen sind, um so mehr werden sie durch einen Zusatz von dünnflüssigen Nitrozelluloselösungen in ihrer Viskosität verringert im Vergleich zu der berechneten Viskosität der Mischung. Dickflüssige und dünnflüssige gleichartige Lösungen (2prozentige und 1prozentige) derselben Nitrozellulose miteinander gemischt, weichen nur wenig von der berechneten Viskositätszahl ab. Im allgemeinen werden Nitrozelluloselösungen um so dünnflüssiger, je stärker die Baumwolle gebleicht ist, je höher die Kupferzahl der zur Herstellung benutzten Baumwolle ist. Es genügt zuweilen eine Kupferzahl von 1,5 bis 2 der Baumwolle, um dünnflüssige Acetonlösungen der Nitrozellulose zu erhalten. Ätheralkohollösungen der Nitrozellulose sind dickflüssiger als Acetonlösungen.

S. M. Mitscherlich (Zeitschrift Schieß- und Sprengstoffwesen

1911 S. 369) hat bei Lösungen desselben Kollodiumwolls verschiedene Viskosität erwiesen. Er bildet die Veränderung der Viskosität auf die Mitwirkung der Lichtes zurück. Im zerstreuten Tageslicht des Zimmers [illegible] Lösung von Kollodiumwolle in Azeton ihre Viskosität innerhalb sieben Tagen auf die Hälfte, während dieselbe Lösung im Dunkeln nur eine ganz geringe Abnahme zeigte. Pleil hat nachgewiesen, daß nicht nur das Licht, sondern auch die Lagerungsart von Nitrocellulose auf die Viskosität von Nitrocellulose-lösungen von Einfluß ist. Die Abbauprodukte der Zellulose, die β-Oxyzellulose, sind die Ursache, daß aus stärker gebleichten Baumwollen hergestellte Nitrocellulosen dünnflüssige Lösungen mit geringer Viskosität geben. Bei der Bleichung von Baumwolle mit Chlorkalk oder allgemein bei der Behandlung von Zellulose mit Oxydationsmitteln entsteht Oxyzellulose. Mit verdünnter Natronlauge können aus der Oxyzellulose Bestandteile gelöst werden. Man hat daher eine in verdünnter Natronlauge unlösliche α-Oxyzellulose und eine darin lösliche β-Oxyzellulose angenommen. Letztere besteht aus Abbauprodukten verschiedener Zusammensetzung und enthält mehr Sauerstoff als die Zellulose. Die β-Oxyzellulose hat neue Eigenschaften, besitzt bedeutendes Reduktionsvermögen und ist die Ursache, daß stärker gebleichte Baumwolle die Methylenblau und andere Farbstoffe angezogen wird. Je stärker Zellulose mit Oxydationsmitteln behandelt wird, desto mehr β-Oxyzellulose und desto weniger α-Oxyzellulose entsteht. Die Bezeichnung β-Oxyzellulose ist ein Sammelname für die in Natronlauge löslichen Abbauprodukte. Die Menge der Abbauprodukte ist umso größer, je stärker die Zellulose oxydiert wurde. Diese Abbauprodukte (β-Oxyzellulose) haben verschiedenes Reduktionsvermögen je nach der Stärke der Oxydation und der Einwirkung der Natronlauge. Sie sind in alkalischer Lösung leicht zersetzlich. Infolge Zertrümmerung der Faser wird die α-Oxyzellulose leichter von chemischen Reagenzien angegriffen als die ursprüngliche Baumwolle.

Wird stärker gebleichte Baumwolle mit der Kupferzahl 9 mit verdünnten Alkalien (Natronlauge) behandelt, so erhält man eine α-Oxyzellulose mit der Kupferzahl 2, welche sich gegen Chlorzinkjodlösung, Kongorot, Methylenblau und Nessler's Reagens fast ebenso verhält wie normal vorbereitete Baumwolle. Die geringe Viskositätszahl der Zellulosekupferoxydammoniaklösung weist Ost [illegible] darauf zurück, daß diese α-Oxyzellulose noch geringe Mengen von Abbauprodukten der Zellulose enthält. Man kann demnach die α-Oxyzellulose als unveränderte Zellulose ansehen, die noch geringe Mengen von Abbauprodukten (entstanden durch Oxydation) enthält.

Bei der Einwirkung von Säuren auf Zellulose ist die Hydrozellulose welche eben in verdünnter Alkalien unlöslichen Bestandteil enthält, das Verfasser mit α-Hydrozellulose bezeichnet und welche als unveränderte Zellulose betrachtet werden kann, die noch geringe Mengen von Abbauprodukten der Zellulose enthält. Die in Natronlauge löslichen Bestandteile sind Abbauprodukte der Zellulose, welche je nach Art der Herstellung der Hydrozellulose verschiedene Zusammensetzung haben. Die α-Hydrozellulose wird von Alkalien stärker angegriffen als Baumwolle. [illegible] infolge ihrer Struktur und pulverförmigen Beschaffenheit. Nach dem D. R.-P. 193112 wird Zellulose mittels konzentrierter Mineralsäure in Azidzellulose übergeführt, aus der durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Dextrose umgewandelt wird. Durch die Einwirkung von Säuren kann die

Zellulose	$C_{36}H_{60}O_{30}$	abgebaut werden zu
Hydrozellulose	$C_{36}H_{62}O_{31}$	diese zu
Azidzellulose	$C_{36}H_{64}O_{32}$	und diese zu
Dextrose	$C_6H_{12}O_6$.	

Verfasser fand, daß beim Kochen von Baumwolle mit 20prozentiger Natronlauge sich Abbauprodukte der Zellulose bilden, welche in verdünnter Natronlauge löslich sind und [illegible] Eigenschaften besitzen. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Neutralisieren mit Säuren die Azidzellulose, welche Lorenzo und Weltzien (Dtsch. Her. 1914 S. 2900) isoliert hatten und welche geringes Reduktionsvermögen besitzt. Der Rückstand, welchen Verfasser α-Zellulose nennt, besteht aus unveränderter Zellulose, die nach Bestimmung des Alkalizellulosefaktors (siehe Kupferzahl) [illegible] [illegible] und welche noch geringe Mengen von Abbauprodukten enthält, denn die Viskosität der Zellulosekupferoxydammoniaklösung nach Ost ist etwas niedriger geworden als die des Ausgangsmaterials.

P.

Dr. C. Pleil: Ueber die Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle. Zeitschrift f. ang. Chemie 1913 S. 2424.

Für viele Fabrikationszweige ist die Bestimmung des Bleichungsgrades von Baumwolle und Holzschliff von Wichtigkeit. Verfasser hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Bleichungsgrades geprüft; in betreff der Ausführung der Untersuchungen sei auf die Abhandlung verwiesen. Zu den Untersuchungen wurde normal vorbereitete Nitrierbaumwolle verschiedener Flotten mehr oder weniger stark gebleichte, mit Alkali behandelte Nitrierbaumwolle und Hydrozellulose benutzt. Der Bleichungsgrad kann ermittelt werden durch die Bestimmung des Halogengehaltes der Kupferzahl, der Säurezahl nach Vieweg, der Kupferzellulosezahl und der Viskosität nach Ost. Wenn bei der Vorbereitung der Nitrierbaumwolle auch nicht zu starke Natronlauge verwendet wie es bei den Mercerisieren der Fall, kann doch ein [illegible] Halogengehalt die Verwendung von überschüssiger Natronlauge vermuten lassen. Bei mercerisierter Baumwolle wurde bis 0,2 % Halogen gefunden. Obgleich die Kupferzahl durch einen wachsenden Gehalt der Baumwolle an Xylan ($C_5H_8O_4$) beeinflußt wird, so wird doch eine erhöhte Kupferzahl bei normal vorbehandelter Baumwolle [illegible] stärkere Bleichung anzeigen. Die Werte für Alkalioxyzellulose liegen bei mercerisierter Baumwolle höher, bei Hydrozellulose sehr niedrig und sind bei stärker gebleichten Baumwollen nicht wesentlich anders als bei normal vorbereiteten. Bei letzteren beträgt der Alkalioxydkupferwert etwa 0,5 %. Diese Zahl schwankt bei normal vorbereiteten Baumwollen so wenig, daß man, um Vergleichswerte zu erhalten, sie nicht von der Kupferzahl in Abzug zu bringen braucht. Saure Abbauprodukte entstehen a) bei der Behandlung der Zellulose mit Oxydationsmitteln. Es bildet sich Oxyzellulose; b) bei der Einwirkung von Säuren auf Zellulose. Es entsteht Hydrozellulose; c) durch Einwirkung von Alkalien auf Zellulose. Die Säurezahl gibt die Menge der sauren Abbauprodukte an gemessen durch $^1/_{10}$ normal Natronlauge. Da die $^1/_{10}$ normal Natronlauge an sich schon beim Kochen zersetzend auf Zellulose einwirkt und verschiedenartige Abbauprodukte mit verschiedenem Säuregehalt entstehen, so ist die Bestimmung der Säurezahl in normal vorbereiteten Baumwollen unsicher. Immerhin läßt eine höhere Säurezahl auf Behandlung der Baumwolle mit stärkeren Bleichmitteln oder stärkeren Säuren auf eine Behandlung mit stärkeren Alkalien [illegible] durch niedrige Säurezahlen erkennen. Die Unterschiede sind bei der Kupferzahl nicht sehr groß, so daß kleinere Unterschiede im Bleichungsgrad durch die Kupferzellulosezahl nicht erkannt werden können. Chemisch unveränderte Zellulose, wie als Rohbaumwolle, normal vorbereitete und in mercerisierter Baumwolle vorliegt, hat hohe Viskositätszahlen nach Ost (Zellulosekupferoxydammoniak-Lösungen). Oxyzellulose, Hydrozellulose und alkalisierte Zellulose liefern niedrige Viskositätszahlen. Wird die Zellulosekupferlösung nach 4 Tagen mit Wasser verdünnt und liegt die Viskosität über 1,5, so kann man annehmen, daß die normal vorbereitete Baumwolle noch nicht durch Oxydationsmittel, Säuren oder Alkalien angegriffen ist. Liegt die Viskositätszahl niedriger, so ist die Zellulose schon in geringem Grade angegriffen.

P.

Dr. P. Krais: Ueber die Einschrumpfung der Baumwolle bei der Behandlung mit Natronlauge. Zeitschrift f. ang. Chemie 1913, S. 2469.

Der höchsten Einschrumpfung der Baumwolle ohne Spannung entspricht auch der höchste Mercerisationseffekt. Verfasser hat die Verhältnisse geprüft, um die Einfluß auf den Grad der Einschrumpfung haben. Von Wichtigkeit ist: 1. Die Konzentration der Lauge, 2. die Temperatur, 3. die Qualität der Baumwolle bzw. Spinn- und Webart. Eine Natronlauge von 40° Bé wurde mit destilliertem Wasser auf 18, 20, 25, 30 und 35° Bé (bei 10° C gemessen) verdünnt. Auf je 250 ccm dieser Laugen verwendete Verfasser insgesamt etwa 30 g Baumwollgarn, das vorher mit Soda ausgekocht, gewaschen, abgeschleudert, durch 1%ige Türkischrotöllösung genommen, wieder abgeschleudert und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet war. Je ein Strang von vier Garnsorten wurde ohne Spannung (zusammengelegt) mit der Lauge behandelt, ausgewaschen und dann die Länge gemessen und zwar (wie die Originale) mit 1 kg Belastung. Krais fand, daß bei Maco-Garn mit Natronlauge von 25° und 35° Bé bei 10° C die größte Schrumpfung und zwar 24 % erzielt wurde. Bei den gleichen Garnqualitäten sind die Unterschiede zwischen einfachem und doppeltem Garn gering zum Vorteil des einfachen. Für die Stückmercerisation ist dies von Interesse, weil meist das einfache Schußgarn auf der rechten Seite des Baumwollgarnes mit dem Mercerisierglanz ausgestattet wird. Zusätze zur Natronlauge, wie Alkohol, Methylalkohol, Azeton, Glyzerin, Dextrin, gereinigter Traubenzucker, ferner Sättigung der Natronlauge mit kalzinierter Soda, Kochsalz, kalziniertem Glaubersalz, Chlorkalium, wirken schädlich und bewirken eine geringere Schrumpfung des Baumwollgarnes als Natronlauge ohne Zusätze. Für die Wiedergewinnung der Natronlauge ist zu beachten, daß eine Anreicherung der Natronlauge an Dextrin und Soda vermieden und daß von Zeit zu Zeit die Zusammensetzung der Natronlauge und ihre Mercerisierkraft geprüft werden muß.

Pleil.

F. Goldberg: „Bestimmung des Kautschukgehaltes in Kautschukwaren nebst besonderer Berücksichtigung der Bestimmungen des Verbandes Deutscher Elektrotechniker für Normal-Gummiartikel“ (Chemiker-Ztg. Cöthen XXXVII Jahrg. 1913, Nr. 9, S. 11—284).

Bei der Verarbeitung treten chemische Veränderungen ein, teils infolge der hohen Glühtemperatur (?), teils infolge der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs und der reduzierenden Wirkung des abgeschiedenen Kohlenstoffs. Diese chemischen Veränderungen kann man verhindern, wenn man die Veraschung entweder im Vakuum oder in der Atmosphäre eines indifferenten Gases ausführt. Am besten hat sich hierfür Stickstoff bewährt. Schon Temperaturen von etwa 400° C bewirken die Bildung von Zersetzungsprodukten des Kautschuks, die leicht flüchtig sind. Es kann unter diesen Bedingungen weder eine Oxydation, Reduktion, Abscheidung von Kohlenstoff noch Umsetzung eines Sulfides in ein Oxyd vor sich gehen. Für die Ausführung des Verfahrens gibt Goldberg folgende Vorschrift an: 1 g des mit Azeton extrahierten und bei 80—90° C getrockneten Materiales wird in einem erhitzten Porzellanschiffchen eingebracht, das Schiffchen in ein an beiden Enden offenes etwa 50 cm langes Glasrohr gebracht. In das eine Ende des Rohres, das mit einem Stück Schlauch verbunden ist, wird getrockneter Stickstoff eingeleitet. Sobald die Luft aus der Röhre vollständig ausgetrieben ist, wird das Schiffchen im Rohr mit kleiner Flamme erhitzt. Der

Kautschuk erhendet, erwärmt sich und destilliert. Die Kurbel entsprechende Dämpfe werden mit einer am anderen Rohrende verbundenen Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen gewogen. Die weitere Berechnung des Kautschukgehaltes genau nach den Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker. Während die Kautschukbestimmung nach den bisherigen Methoden 1—2 Tage dauert, erfordert die Ausführung dieses Verfahrens nur etwa 30 Minuten. Dieses Verfahren ist nicht ohne weiteres anwendbar, wenn in den Mischungen leicht Kohlensäure abgebende Carbonate wie Magnesiumcarbonat, oder wie in den roten Mischungen hauptsächlich Sulfide wie Goldschwefel und Zinnober sich befinden. Im ersteren Falle bringt man die Destillationsgase durch eine mit Alkali gefüllte Waschflasche und bestimmt hier die entwickelte Kohlensäure. Ist Goldschwefel in der Mischung vorhanden, so tritt die Umwandlung in das Trisulfid ein. Man kann den hierdurch bedingten Fehler in der Weise korrigieren, daß man den Rückstand mit einem Alkalisulfid behandelt, das Antimon titrimetrisch oder maßanalytisch bestimmt und das Trisulfid auf Pentasulfid umrechnet. Dr. R. Ditmar.

Ward: Die Fabrikation des Kunstkorkes. (Neueste Erfindungen und Erfahrungen, Wien.)

Als Grundstoff dient meist ein gemahlener Naturkork-Abfall, ferner gekörnte oder pulverisierte Ahlerde, Zellulose in der [illegible] Form. Die Wahl des Bindematerials ist schwieriger und wird sich nach dem Zweck richten. Bei Flaschenkorken darf man z. B. kein Bindemittel verarbeiten. Man verwendet nun Kautschuk-, Guttapercha- und Zelluloselösungen, sowie auch Standöl, Leinöl, Teer, Kasein, Nitrozellulose, Eiweiß, Viskose, Blut, Pech, tierischen und Pflanzenleim, Zelluloid etc. — Einen alkoholbeständigen Kunstkork erhält man, wenn man einer aus 100 T. Korkschrot, 100 T. [illegible] Verkochung, 4 T. Mineralöl und 10 T. Glyzerin bestehenden Masse 4 T. Zinkoxyd oder andere Schwermetalloxyde innig beimengt, diese Massen (evtl. unter Säurezusatz) zunächst 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur nach dem Einpressen in die Formen sich selbst überläßt und sie hierauf unter allmählicher Temperatursteigerung [illegible]. — Zur Herstellung von sog. Suberit bindet man den zerkleinerten Kork mit Nitrozellulose, welche in Alkohol und Aether gelöst ist und bei einer Geschmeidigmachen der Masse gerechneten Teil nicht trocknendes Oel zugesetzt wird; diese Masse wird in Formen gebracht, welche durchlocht und mit Drahtgewebe ausgefüttert sind und 24 Tage unter Druck gelassen, bis ein großer Teil des Lösungsmittels der Nitrozellulose verdunstet ist und unter Oeffnen der Preßform die Masse ihre Form behält. Auch aus Korkmehl, Kasein und gelöschtem Kalk wird Suberit hergestellt. — In dem weiteren Teile des Aufsatzes wird über einige andere Patente betr. Herstellung von Kunstkork referiert. -s.

Ditmar: Die Wege zum künstlichen Kautschuk. (Die Naturwissenschaften.)

Vom Steinkohlenteer gehen die Elberfelder Farbenfabriken aus, indem das im Mittelöl und im Schweröl sich findende p-Kresol in Isopren verwandelt wird. Aus dem kaukasischen Petroleum gewinnt die gleiche Firma Butadien. — A. Heinemann benützt einmal ein Gemisch von Azetylen, Aethylen und Methylchlorid, ein anderes Mal Stärke als Ausgangsmaterial. — W. H. Perkin jr. in Gemeinschaft mit Fernbach benutzt Stärke bezw. daraus hergestelltes Fuselöl. — Harries geht vom Alkohol aus, verwandelt diesen in Essigsäure, diese in Aceton, weiter in Pinakon, Acetonpinakon und dann über Trimethyläthylen in Isopren. J. Blum unterwirft Tonerde mit Wasser bei einer Temperatur von 60° C der Fermentation und [illegible] diese Masse in der sich Isopren befindet. — Die von Terpentinöl ausgehenden Verfahren bedingen ein verhältnismäßig teures Verfahren, das überdies daran gebunden wäre, um den großen Bedarf zu decken. — Aschan führt bei der Behandlung mit Natrium ein Isoprenglykol, das Tetramethyläthylenglykol, das nach seiner Kristallform Dimethyl nach Tiedens genannt wird. Erhitzt man diesen Pinakon mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure oder aromatischen bezw. aliphatischen Sulfonsäuren, so erhält man βγ-Dimethylbutadien, welches durch Polymerisation in den sehr labilen entsprechenden homologen Kautschuk übergeht. — Aus einem Abfallprodukt der Terpentin- und Kieferöl-Industrie gewinnt Staudinger Isopren her. — Die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zu Kautschuk erfolgt auf die verschiedenste Art. Die Autopolymerisation eignet sich infolge ihrer langen Dauer nicht für den Großbetrieb. Für letzteren kommen in Betracht die Wärmepolymerisation, die Polymerisation durch elektrische Energiequellen, die Polymerisation durch den Einfluß gewisser, auf die indifferent gebender Substanzen wie z. B. Stärke, Harnstoff, Eiweiß, Kautschuk selbst etc., die Polymerisation durch katalytisch wirkende Substanzen, die Polymerisation durch Enzyme, Erhitzen, metallorganische Verbindungen (Isoben, Alkylverbindungen der Alkali-, Erdalkalimetalle oder des Magnesiums), ferner die Polymerisation durch Zusatz von Schwefel oder durch Einwirkung der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe in [illegible] Gliedern, die Polymerisation durch Anhydride einer organischen Säure und schließlich die Polymerisation durch Gegenwart ähnlich wirkender Substanzen. Durch Natrium-Einwirkung auf Butadien-Kohlenwasserstoffe erhält man die Natriumkautschuke. -s.

Rohland: Ueber Ton- und Tafelfarben. (Farben-Ztg. 1913 XVIII, S. 322.)

Verf. führt Zusammenstellungen von ihm untersuchter Silikate an, die imstande sind, tierische Teer- und Pflanzenfarbstoffe zu adsorbieren. Im kolloidalen Zustande dürften diese kolloidale Substanzen (Hydroxyde von Aluminium, Silizium und Eisen), welche die Ursache dieses Adsorptionsvermögens bilden. Basisch zusammengesetzte Farben werden weniger, nicht oder gar nicht adsorbiert als solche von großem Molekül. Farbstoffe in konzentrierten Lösungen erfahren eine Molekülvergrößerung, werden polymerisiert — Kolloid. Ton, Kaolin und Tafelfarben zeichnen sich durch große Schönheit, Wasserunlöslichkeit und Lichtechtheit aus. Die kolloidalen Substanzen der Tone haben nicht nur für die Farbentechnik und Keramik, auch für die Landwirtschaft und die Abwässerreinigungsfragen eine große praktische Bedeutung (vgl. auch Farben-Ztg. 1912 XVII S. 39). F. Z.

Maximilian Ragg: Ueber das Verhalten von Zinkweiß, Bleiweiß und Lithopone in Anstrichen. (Farben-Ztg. 1912 XVIII, S. 815.)

Aus seinen praktischen Versuchen zieht Verf. folgende Schlüsse: Zwischen Zinkweiß- und Bleiweißanstrichen, die den Atmosphärilien ausgesetzt waren, ist der quantitative Unterschied im allgemeinen kein sehr bedeutender. Durch den größeren Gehalt an unlöslichen, basischen Seifen zeigen die Bleiweiß-Anstriche größere Haltbarkeit als die mit Zinkweiß angestrichen. Leichtere mechanische Abreibbarkeit und Neigung zur Rostbildung zeigen Lithopone-Anstriche offenbar deshalb, da sie keine Seifen, wohl aber lösliche, schwefelsaure Verbindungen enthalten. F. Z.

Die in der Zementwaren- und Kunststein-Industrie verwendeten Farben. (Farben-Ztg. 1913 XVIII S. 570.)

Von weißen Farbstoffen spielt das Lithopone die Hauptrolle. Außer den besten Marken werden aus Billigkeitsgründen auch häufig Deck- und Geringe verwendet, die sich für bestimmte Zwecke als tadellos geeignet erweisen. Gelbe und Terra di Siena-Arten, sowie Bleichromat, ja auch Pigmentfarbstoffe spielen für Gelbfärbung die Hauptrolle. Für rote Effekte sind natürliche und auch künstliche Eisenoxydfarben sehr beliebt. Bei Verwendung letzterer ist aber große Sorg- und Farbtönkontrolle notwendig, um sich vor Nachkeomfiligen zu schützen. Auch rote Pigmentteerfarbstoffe werden vielfach benutzt, sowie sogen. Kalkrotfarben, die sich durch große Intensität und Lichtechtheit auszeichnen. Für violette Färbungen ist die Kunststein- und Zementwaren-Industrie ausschließlich auf die licht- und kalkechten Farblacke angewiesen. Ultramarin spielt für blau bei weitem die Hauptrolle, neben sogen. Kalkblausorten und auch Teerfarbstoffen. Von grünen Farben werden die verschiedenen Chromoxyde, sowie auch Kalkfarben verwendet. Manganoxyd, Umbra, Kasslerbraun, Manganschwarz etc. werden für Braun- resp. Schwarzfärbungen gern angewandt. F. Z.

Karl Leyle: Ueber Kaseinfarben und ihre Vorzüge für die Ausmalung von Kirchen. (Farben und Lack 1912, S. 421.)

Mit besonders und neuere Schulen leisteten in der Kaseinfarbe als Renaissance Hervorragendes. Die Rezepte über Herstellung und Zusammensetzung der Farben sind leider gänzlich verloren gegangen. Während man noch bis vor kurzem der Ansicht war, daß die Alten besondere Bindemittel und dauerhafte Farben verwendet hätten, weiß man jetzt, daß lediglich das verwendete Bindemittel (Kasein mit Öl, Wachs und Harz) der Hauptgrund für diese besondere Haltbarkeit aller Gemälde war. Wesentlich sind die [illegible] hergestellten Kasein, wird mit fein gemahlenen Farben innig gemischt und mit Wasser verrieben. Die so hergestellten Farben sind von großer Leuchtkraft und jahrelang unverändert haltbar. Sie erinnern an die Ausführungen alter italienischer Meister. Diese Malerfarben eignen sich als Untergrund, Stein, Kalk, Zement, auf präpariertem Gipsputz, auch Papier, präparierte Leinwand, sowie Oel- und Oelwachsfarben, Holz, Metall u. s. w. Da wo es sich um andere Anstriche handelt, die Temperatur- und Wettereinflüssen stark ausgesetzt sind, wird die Petroleumkaseinfarbe mit Vorteil angewendet. Derartige Ueberzüge werden auch gern als Untergrund für Oelfarbenanstriche verwendet, die darauf besonders gut decken. Diese Technik steht der Freskomalerei bezüglich Haltbarkeit und Farbenklarheit am nächsten, ist zum Retouchieren von Freskomalereien besonders wertvoll und wird auch zur Restaurierung alter Wandgemälde vielfach verwendet. Die Ueberzüge lassen sich mit Bürste oder Wasser leicht säubern, auch Beschädigungen und Vergoldungen lassen sich vorzüglich auf ihnen. Zur Ausschmückung von Kirchen hat die Kaseinfarbe heute ihre praktisch anerkannten Vorzüge. F. Z.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

Britisches Patent Nr. 3557 vom Jahre 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseesterlösungen. Zur Herstellung von Zelluloseesterlösungen wurde bisher Nitrozellulose oder Zelluloid in Amylacetat als Lösungsmittel benutzt, unter Umständen unter Zusatz anderer Flüssigkeiten. Es wurde nun gefunden, daß in der Lösung von Nitrozellulose, der andere Verbindungen zugesetzt sein können, die Ester niedriger Fettsäuren

mit Hexahydrophenol oder dessen Homologen, z. B. Cyklohexanol-formiat, Cyklohexanolacetat und [illegible] Methylcyklohexanolformiat mit Vorteil verwendet werden können. Diese Körper sind wenig entzündlich, sie haben ein gutes Lösungsvermögen für Nitrocellulose; die Lösungen sind beweglich, die Lösungen sind verdunsten leicht und die Nitrocellulose hinterbleibt als eine [illegible] widerstandsfähiger Überzug, der die Oberfläche der überzogenen Stoffe nicht verändert. Vor dem Amylacetat haben diese Ester den weiteren Vorteil, keine unangenehmen schädlichen Dämpfe zu entwickeln. o-Methylcyklohexanolformiat kann erhalten werden durch Behandeln von o-Methylcyklohexanol mit Ameisensäure in irgend einer bekannten Weise, z. B. durch Erhitzen der beiden Stoffe mit Chlorkalcium. Statt der genannten Stoffe lassen sich mit ähnlichen Erfolge auch die entsprechenden Ester von Cyklopentanolen und deren Homologen verwenden. Man löst z. B. 4 Teile Nitrocellulose in 100 Teilen Cyklohexanolacetat; die Lösung ist unmittelbar fertig zum Lackieren. Oder man löst 4 Teile Nitrocellulose in etwa 100 Teilen p-Methylcyklohexanolacetat; die erhaltene Lösung kann ohne weitere Behandlung als Lack benutzt werden. Auch Ester anderer niedriger Fettsäuren oder Cyklopentanole können verwendet werden, auch können während der Herstellung des Lackes Alkohol, Kampfer oder Rizinusöl zugesetzt werden.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent Nr. 255358 vom 24. X. 1912. C. A. Müller und Dr. D. Wolf in Teplitz-Turn. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide. Das Verfahren arbeitet auf der bekannten Grundlage, wonach durch Lösen einer Pflanzenfaser in Kupferoxydammoniak o. dgl. eine zur Spinnlösung geeignete Masse aus der die Fäden erzeugt werden. Das Neue liegt darin, daß als Faser die aus den Hopfenranken oder verwandten Pflanzen gewonnene Faser verwendet wird. Als Vorteil der Erfindung ist anzuführen, daß sie die Verwertung eines sonst wertlosen Abfallproduktes ermöglicht. Ferner hat solche Faser die Eigenschaft, daß sie sich leichter und schneller als andere Fasern löst, daß sie keinen Rückstand in der Lösung bildet und daß sie einen sehr zarten und doch festen Faden liefert, der auch die Nachbehandlung gut verträgt und den aus anderen Rohstoffen erhaltenen gewonnenen Fäden an Zähigkeit und Geschmeidigkeit wesentlich überlegen ist. Man weicht die Hopfenranken dauernd durch Wässern, entblättert sie und zerschneidet sie in Stücke von etwa 3 bis 5 cm Länge. Dann bringt man sie in einen Kessel mit Wasser, setzt aufschließende Stoffe bekannter Art, wie hochgradige Soda und Schmierseife, zu und läßt das Ganze etwa 1 Stunde kochen. Man mag etwa 3 Proz. der Wassermenge an Soda nehmen und ebenfalls 1 Proz. Schmierseife. Durch das Kochen hat sich die Faser, welche durch die zugesetzten Bestandteile verkörpert wird, vom Holz gelöst und kann nun abgezogen werden. Das Holz mag zu irgendwelchen anderen Zwecken verwendet werden, die Faser, von der etwa 200 g aus 7 kg vorbehandelter Ranken gewonnen werden, wird nach irgend einem bekannten Verfahren gebleicht. Dann wird die Spinnlösung bereitet, indem man je 200 g Faser mit 3,5 kg von üblichem Kupferoxydammoniak und je 2,5 kg Wasser zusammengibt und ohne Erwärmung etwa 24 Stunden stehen läßt. Dann tritt sich unter Auflösung der Faser ohne jeden Rückstand das Ganze in eine Lösung verwandelt, die etwa die Konsistenz von wasserfreiem Glycerin besitzt und die fertige Spinnlösung darstellt. Sie wird in einen der bekannten Spinnapparate gebracht und in Kunstseidefäden verwandelt. S.

Belgisches Patent 249764 vom Jahre 1912. Dr. H. Dreyfus in Basel. Verfahren zur Herstellung von Films, Überzügen, künstlicher Seide, unlöslicher Massen und anderen Produkten aus Zelluloseacetaten. In der belgischen Patentschrift 2[illegible] vom Jahre 1911 ist die Herstellung von Zelluloseacetaten beschrieben, von denen einige vor anderen dadurch ausgezeichnet sind, daß sie in verdünntem Alkohol löslich sind und beim Abkühlen gleichmäßig durchsichtige Massen ergeben. Diese Produkte sind sehr geeignet zur Herstellung der obengenannten Stoffe. Es werden z. B. 100 Teile in Alkohol-Benzol und ebenso in verdünntem Alkohol löslichen Acetylcellulose in 300 Teilen Alkohol von etwa 75 Proz. gelöst und die Lösung wird mit 5—6 Proz. Rizinusöl oder anderen Zusätzen versetzt. Durch Aufgießen auf Glasplatten, polierte Metallflächen und Verdunsten des Lösungsmittels werden Films oder Schichten erhalten. Konzentrierte Lösungen können auch durch Walzen ausgepreßt werden. Durch Ausspritzenlassen der Lösungen durch capillare Öffnungen oder Öffnungen von beliebiger Form können künstliche Seide, künstliches Roßhaar, Bänder usw. erzeugt werden. Durch Zusatz von Füllmitteln oder Farbstoffen können die verschiedensten Effekte erzielt werden. S.

Französisches Patent Nr. 447628. J. E. Brandenberger. Herstellung von Fäden mit Hilfe von Viskose. Aus einem aus Viskose hergestellten Bande schneidet man die äußeren Umrisse der Feder aus, läßt in der Mitte einen Streifen stehen, der den Federkiel bilden soll und stellt die Fahnen durch Einschneiden des Blattes vom Rande nach der Mitte zu dar. Durch weiter geeignete Verarbeitung kann man die verschiedensten Federarten darstellen. S.

Französisches Patent Nr. 441629. Leopold Sasmann. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Es handelt sich um die Verwendung von Alginatlösungen zur Herstellung künstlicher Fäden. Solche Lösungen liefern, wenn man sie nach bekannten Verfahren durch feine Öffnungen in Fällbäder auspreßt, zusammenhängende spinnbare Fäden, die wie künstliche Seide, künstliches Roßhaar usw. verwendet werden können. Man verwendet vorzugsweise wässrige Alkalialginatlösungen mit einem Gehalt von etwa 10% Trockensubstanz. Besonders gute Resultate werden erhalten, wenn man die Fällbäder auf höherer Tempe atur anwendet, weil die Fäden mehr Spannung ertragen. Die höhere Temperatur begünstigt die Spinnbarkeit, das Trocknen unter Spannung erhöht die Quellfähigkeit der Endprodukte herab. Durch richtige Auswahl der Fällungsmittel und durch verschiedene Zusätze zur Spinnmasse kann man die technischen Eigenschaften des Endproduktes beeinflussen. Die Quellfähigkeit der Fäden wird noch stärker herabgesetzt durch die Anwendung saurer Fällbäder. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b).

D. R.-Patent Nr. 242719 vom 5. III. 1912. (Zusatz zum Patent Nr. 2[illegible].) Firma Wilhelm Pahl in Dortmund. Verfahren zum Koagulieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen. Zur Koagulation der Kautschuklatex des Latex von Guttapercha Balata und ähnlichen Pflanzenharzen dienen nach der Patentschrift die Säuren, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure usw. Man gelangt aber auch zu diesem Ziele, wenn man auf die Kohlensäure benützt, also Kohlensäure in den Latex einführt. Es wurde nun gefunden, daß das Verfahren wesentlich gefördert wird, wenn man sich nicht der Kohlensäure allein bedient, sondern gleichzeitig mit Kohlendioxyd eine Säure, z. B. verdünnte Salzsäure, verwendet, an deren Stelle auch eine andere Säure treten kann. Das Verfahren läßt sich z. B. in der Weise ausführen, daß man bei einer Temperatur von etwa rund 20° C während einer längeren Zeit, bis zu einer Stunde, Kohlensäure in den Latex einleitet, welche Dämpfe wässeriger Salzsäure enthält. Anstatt der Salzsäure lassen sich auch andere Säuren, wie Essigsäure usw., gemeinschaftlich mit Kohlendioxyd anwenden. Versuche haben gezeigt, daß die gleichzeitige Anwendung von Kohlendioxyd mit einer Säure nicht nur ein schnelleres Arbeiten ermöglicht, als wenn man einen der beiden Stoffe allein anwendet, sondern daß man auch Kautschuk mit besseren Eigenschaften erhält. K.

D. R.-Patent Nr. 256704 vom 15. IX. 1911. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung nicht dauernd weichbleibender, geschmeidiger Massen, Filme, Fäden u. dgl. aus Acetylcellulose. Es wurde gefunden, daß man auch nach sehr langem Lagern nicht brüchig werdende Produkte unverletzlicher primärer Acetylcelluloselösung erhalten kann, wenn man ein langsames Erhärten der Acetylcellulose ermöglicht, und zwar hat sich zur Erreichung dieses Zweckes die Zugabe von Essigsäure bzw. der primären Lösung die löslichen Stoffe, die das Einschrumpfen der Acetylcellulose verhindern, als vorteilhaft erwiesen. Diese Stoffe sind kurz vor der Verarbeitung der Acetylcelluloselösung unter guter Durchrührung zuzusetzen. Man erhält auf diese Weise nach Verdunsten eines Teils der Essigsäure weiche, aber zusammenhängende Massen, die man zweckmäßig lange Zeit hindurch in diesem Zustande bei mäßiger Temperatur aufbewahrt. Hierbei verdunstet der Rest der Essigsäure allmählich, und das Produkt bleibt elastisch und geschmeidig. Nach dieser langen Lagerung der Ware wird sie in destilliertem Wasser gewaschen, dem man vorteilhaft geringe Mengen basischer Stoffe zur Abstumpfung etwa noch vorhandener freier Essigsäure hinzufügen kann. Auf die Güte des Produktes hat es keinen Einfluß, ob die zuvor zugesetzten Stoffe, z. B. Salze, in Wasser löslich sind oder nicht und auch bei dieser Nachbehandlung der Acetylcellulose mit Wasser aber später herausgewaschen, da eben ihr Zusatz nur den Zweck hat, während des Erstarrens der Acetylcellulose die Schrumpfung zu vermindern. Das beabsichtigte Effekt tritt nur bei dem Zusatz solcher Salzmengen ein, die mindestens 10 Prozent der in Lösung befindlichen Acetylcellulose ausmachen. Das Verfahren möge durch das folgende Beispiel erläutert werden. 100 g primärer Acetylcelluloselösung, z. B. hergestellt nach dem Verfahren der Patente 196730 und 203178, werden mit 1 g Chlorzink gegebenenfalls unter Zusatz von 1 g Kollodiumwolle unter Rührung gemischt und zu Films ausgegossen. Die Films werden etwa drei Monate lang bei einer Temperatur von beispielsweise 30° lagern gelassen und erst dann mit Wasser und basischen Stoffen ausgewaschen. K.

D. R. Patent 255933 vom 7. VI. 1911. Fedor Lehmann und Johannes Stocker in Berlin. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen. Es wurde festgestellt, daß die Chromsäure auf die aus Meeresalgen gewonnenen Kolloide, z. B. Agar-Agar, eine besonders günstige Wirkung ausübt. Diese günstige Wirkung macht sich auch dann noch geltend, wenn Gemische der erwähnten Kolloide mit solchen tierischer Ursprungs der Behandlung mit Chromsäure unterworfen werden. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte zeichnen sich dadurch besonders vorteilhaft aus, daß die daraus dargestellten Films eine dauernde Zerreißfestigkeit aufweisen. Die Herstellung der Masse kann in folgender Weise geschehen: 300 g aus Algen gewonnene Kolloidstoffe werden in 4 l Wasser bis zur vollkommenen Auflösung gekocht und dann dieser Masse 4 g Chromsäure eingerührt. Hierauf wird die Flüssigkeit eingedampft, bis sie eine breiartige Konsistenz aufweist und endlich auf Platten zum vollständigen Trocknen ausgegossen. Um die Wasserfestigkeit des Produktes zu erhöhen, kann man der Masse Formaldehyd hinzusetzen. Soll eine Mischung der angegebenen Kolloidstoffe mit tierischen Kolloiden, beispielsweise Leim, verarbeitet werden, so kann man

wie folgt verfahren: 150 g aus Algen gewonnener Kohlehydrate werden in 3 l Wasser bis zur vollkommenen Auflösung gekocht und dann die Lösung bis auf 30° abgekühlt; alsdann setzt man 150 g entgrätetes Kasein unter [illegible] hinzu und verfährt weiter wie oben. An die angegebenen Mengenverhältnisse ist man nicht gebunden. Eine andere Ausführungsart, wenn auf die Durchsichtigkeit der Produkte kein Wert gelegt wird, besteht darin, daß man die zur Verwendung kommenden Meeresalgen trocknet, pulverisiert und dann das erhaltene Pulver so behandelt, wie die Tangstoffe in dem vorstehend beschriebenen Verfahren, ohne den Zellstoff der Pflanze durch Filtrieren von den in derselben enthaltenen Kolloiden zu trennen. K.

D. R. Patent Nr. 258181 vom 20. IV. 1912 (Zusatz zum Patent Nr. 214717). Henri Ernest Charles Georges Debauge in Paris. Verfahren zur Reinigung von Kautschuk. Im Hauptpatent 214717 ist ein Verfahren geschützt, nach welchem aus einer Lösung die wirklich gelösten Stoffe von denjenigen, die teilweise oder in der Flüssigkeit aufgeschwemmt enthalten sind, durch Dialyse mittels einer teildurchlässigen Scheidewand abgetrennt werden können. Es wurde nun gefunden, daß es vorteilhaft ist, die Trennung in der Wärme vorzunehmen. Vorteilhaft kann es auch sein, die Dialyse zunächst bei gewöhnlicher Temperatur zu beginnen und sie darauf in der Wärme zu vollenden. Man kann zur Ausführung dieses Verfahrens Vorrichtungen benutzen, die aus Bündeln von an ihren Enden miteinander verbundenen porösen Röhren bestehen, die man in die mit der zu behandelnden Flüssigkeit gefüllten Behälter taucht. Man bewirkt dann durch diese Röhren einen langsamen beständigen Umlauf desselben Lösungsmittels [illegible] und wird beim Austritt dieser Flüssigkeit feststellen können, daß sie jetzt mit gelösten Stoffen beladen ist. Man regelt den Flüssigkeitsumlauf, indem man seine Geschwindigkeit verringert, wenn die Trennung weiter fortgeschritten ist, und wenn schließlich die Flüssigkeit keine weiteren Stoffe mehr aufnimmt, ist die Arbeitsweise beendet. Das neue Verfahren eignet sich besonders, den natürlichen Kautschuk von den darin enthaltenen Harzen zu befreien. Auch kann man es besonders gut bei der Regeneration von Kautschuk oder bei der Abscheidung des Schwefels durch Lösungen zur Anwendung bringen, indem man wie folgt ausführt: Man bringt die Kautschukabfälle in Form von Stücken oder als Bänder in ein geeignetes Lösungsmittel, z. B. Xylol, kalt ein und läßt sie da [illegible] stehen, damit sie fast ihren Gesamtgehalt an Harzen und freiem Schwefel abgeben, welche Stoffe durch Diffusion in das Xylol übergehen. Man zieht [illegible] wiederholt dann die Behandlung in der Wärme unter Hilfe poröser Röhren, durch welche man Xylol hindurchleitet, das allmählich der die Röhren umgebenden Lösung den entstehenden Schwefel in dem Grade entzieht, wie er von dem Kautschuk frei wird. Man kann vulkanisierten Kautschuk auch unmittelbar durch Osmose reinigen, ohne daß eine Vorbehandlung in der Kälte vorangeht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60366. Rubber Substitutes (1912) Limited in London. Verfahren zur Herstellung einer als Ersatz für Kautschuk dienenden Masse. Zeinöse wird in einer heißen [illegible] eingeweicht und die eingeweichte Zeinöse einem Öl zugesetzt, worauf dieses Gemisch in Schwefelmonochlorid eingetragen wird, so daß die Zeinöse in Lösung geht; hierauf werden die gebildeten Säuren neutralisiert. Eventuell wird dem Öl Harz zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60496 (Zusatz zum Patent Nr. 58790). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Eine Mischung von Isopren und β-γ-Dimethylerythren wird erhitzt (3 Monate auf 60° C). K.

Schweizerisches Patent Nr. 60497 (Zusatz zum Patent Nr. 57781). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Eine Mischung von Erythren und β-γ-Dimethylerythren wird eventuell nach Zusatz eines die Polymerisation befördernden Mittels (1 Monat auf 100° C) erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60 7[illegible] (Zusatz zum Patent Nr. [illegible]). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus Erythren erhältliche, kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60762 (Zusatz zum Patent Nr. [illegible]). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Isopren und β-γ-Dimethylerythren erhältliche kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61 [illegible] (Zusatz zum Patent Nr. [illegible]). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. Die aus einem Gemisch von Isopren und β-γ-Dimethylerythren erhältliche kautschukähnliche Substanz wird mit Schwefelchlorür vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 1649/1912. Charles Ernest [illegible] in London. Dichten von Metallrohrverbindungen u. dgl. Die Überzüge werden mit Hilfe einer Gummi- oder dgl. Lösung [illegible] teter Teilchen (Kork enthält) auf den Sitzkanten der Flurdecken u. dgl. hergestellt. K.

Britisches Patent Nr. 13321/1912. Dr. Hans Lach in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstholz. Holzmehl wird mit Leim in Wasser [illegible] gelöst, dann durch Wasser [illegible] die Masse [illegible] gepreßt, [illegible] der Holzpartikel [illegible]. K.

Britisches Patent Nr. 14[illegible]/1912. The British [illegible] and Sales Company Limited in Glasgow. Verfahren zur Herstellung [illegible] Unterlagen. [illegible] werden [illegible], worauf man sie in einen Rahmen preßt und mit Asphalt überzieht. K.

Britisches Patent Nr. 15860/1912. Adolfo [illegible] in [illegible]. Verfahren zur Entfernung von Harz oder Schleim aus Johannisbrotkernen. Eine Borax-, Alkali- oder Alkalisilikatlösung dient bei 80—100° zum Erweichen der Kerne und die gewonnene Lösung wird mit einer Säure (Essig-, [illegible], Schwefel- oder Salzsäure oder [illegible] solcher) oder Salzen (Zinksulfat, -Azetat, Aluminiumsulfat) neutralisiert. K.

Britisches Patent Nr. 20[illegible]/1912. Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung einer elastischen, kautschukähnlichen Masse aus tierischen Stoffen. Fische oder andere Wassertiere werden bei einer Temperatur unter 100° C mit einem geeigneten Lösungsmittel (Wasser) ausgelaugt. Der Extrakt wird darauf mit einer Mineralsäure (Schwefelsäure) zwecks Fällung der Eiweißstoffe behandelt, der Niederschlag wird abfiltriert und [illegible] Baryumhydroxyd oder [illegible] wässeriger Kalziumhydroxydlösung [illegible] und dann Kohlensäure zur Einwirkung gebracht bis zur [illegible] Reaktion. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne im Vakuum unter Zusatz von Formaldehyd eingedampft. Es resultiert eine kautschukähnliche Masse. K.

Britisches Patent Nr. 21504/1911. [illegible] in [illegible], Pennsylvanien (U. St. A.). Neue Gummiwaren zur Herstellung von Bodenfliesen. Diese Masse besteht aus einem Gemisch von [illegible]gummi, trockenem Korkmehl und gewöhnlichem Ziegelmehl, das aufkalandert worden ist. K.

Britisches Patent Nr. 30164/1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe. Man polymerisiert Isopren oder ein anderes Glied derselben homologen Reihe in Gegenwart von oxydiertem Kautschuk oder in Gegenwart von 2—5% Ozonide des Isoprens oder eines anderen Gliedes seiner homologen Reihe oder des Ozonids vom Terpene oder ähnlichen Körpern (Ozonid von Terpentinöl, Carvenmonozonid, Carvendiozonid, Dipentenozonid). K.

Britisches Patent Nr. 24124/1911. Jonas Walter Aylsworth in East Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man mischt pulverförmiges, hartes unschmelzbares Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt innig mit einem elastischen Gummi, z. B. Kautschuk, und einem vulkanisierenden Stoff und erhitzt, so daß sich eine gleichförmige Masse bildet. K.

Britisches Patent Nr. 27002/1911. Georges Raynaud in Paris. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Fein verteiltes Terpentin wird unvulkanisiertem Kautschuk einverleibt, bis das erstere vollkommen von dem letzteren absorbiert ist, worauf man Chlor oder seine Verbindungen und Wasser auf die Masse einwirken läßt, dann wird die Masse kalandert und dabei pulverisiert. Eventuell verwendet man das hygroskopische Chlorkalzium, worauf man die Masse mit heißem Wasser bei 100° C. behandelt. Auch kann der Masse Schwefel (Schwefelblumen) einverleibt werden. K.

Französisches Patent Nr. 16920 (Zusatz zum Patent Nr. 438014). Edouard Benedictus. Verfahren zur Herstellung von durch eine ganz oder teilweise aus Gelatine bestehende Einlage verstärktem Glas. Das Glas wird aus einer Anzahl event. gehärteter Glasplatten gebildet, zwischen die Gelatineblätter, Zelluloid- oder Zelluloid-Gelatineblätter gelagert sind. K.

Französisches Patent Nr. 16196 (Zusatz zum Patent Nr. 434989). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Substanzen. Man läßt auf Erythren- oder dgl. Dampf Alkali- oder Erdalkalimetall, oder deren Legierungen oder Amalgame einwirken. K.

Französisches Patent Nr. 446[illegible]44. Georges Raynaud. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man mischt mit in unvollständig nichtvulkanisiertem Kautschuk verteiltem Terpentin Chlor oder Chlorverbindungen (Chlorkalk) und behandelt das Gemisch mit Wärme (bei [illegible]—180° C). K.

Französisches Patent Nr. 446270. Düsseldorfer Celluloidfabrik G. m. b. H. Verfahren zur Herstellung von hartem Zelluloid. Normaler Zelluloidmasse wird mit Hilfe von Alkohol [illegible] Nitrozellulose einverleibt. K.

Französisches Patent Nr. 441585. Paul [illegible], [illegible] Dilly und Raymond [illegible]. Verfahren zur Herstellung einer Ersatzmasse für Glas. Man mischt

eine Maschen oder Lücken aufweisende Armatur und überzieht diese mit einer gelatinösen Masse (Galalith). K.

Französisches Patent Nr. 440698. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines kautschukartigen Produktes. Man vulkanisiert das durch Behandeln von β-γ-Dimethylbutadien (Kondakow) mit basischen Substanzen erhaltene Produkt in üblicher Weise. K.

Französisches Patent Nr. 440600. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen. Butadien, seine Homologen oder Analogen oder Gemische dieser werden der Einwirkung metallorganischer Substanzen (Alkali- oder Erdalkali-oder Magnesiumverbindungen) unterworfen. K.

Französisches Patent Nr. 440467. Pedro Sorrel und Edmond [illegible]. Verfahren zur Verwendung von Rückständen der Seifenfabrikation zur Herstellung von [illegible]. Das Produkt besteht aus einer Lösung von Harz in gummi(?) 90%igem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Nachdem man die Lösungsmittel verdampft, wird die zurückbleibende Masse zu gegebenen Stücken befindlichem Harz [illegible]. K.

Französisches Patent Nr. 11671[illegible]. Michel Kondakow und Arthur Friedl(?). Verfahren zur Veredlung von Harz aus dem Rohdestillat. Man behandelt das Rohdestillat mit Gemischen von Pyridin oder seinen Homologen oder Anilin und Phenol oder Kresol. K.

Französisches Patent Nr. 440460. Jean Jacques [illegible]. Verfahren zur Industriellen Verwendung von Zein. Man stellt eine alkoholische Lösung des Zeins oder Eiweißstoffes des Mais her und mischt diese nach eventueller Hinzufügung von Harz, Öl oder dgl. mit inerten Stoffen. Das Gemisch dient als Überzugsmasse oder zur Herstellung von Körpern verschiedener Art. K.

Französisches Patent Nr. 441142. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer kautschukartigen Substanz. Das nach Kondakow (Journal für praktische Chemie 64, S. 109—110) erhältliche Produkt wird aus β-γ-Dimethylbutadien durch Polymerisation in Gegenwart dieses Produktes gewonnen. K.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible]. Rudolf Zimpel in Groß-Lichterfelde bei Berlin. Masse zum Füllen von Kabeln. Die Masse besteht aus Leim, Leinöl, Holzteeröl und einem Salz (Alaun). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1046238. James D. Darling in Philadelphia. Verfahren zur Herstellung von Bodenbelag(?). Harz wird eine geeignete Menge (3—15%) [illegible] zugesetzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1046850. Ludwig Berend in Wiesbaden. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Kresol, Phenolen und Formaldehyd. Man behandelt eine Lösung von Kresol in einem Phenol mit Formaldehyd [illegible] in Gegenwart von Alkali. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1051229. Edmund Armstrong in Brooklyn, New York. Kautschukersatz. Als Holzersatz o. dgl. soll den Grundstoff aus Leim, Wasser, Gerbsäure, Milch, Leinöl, Harzöl und Melasse verwendet werden können. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1051938. Ernst W. Borden in New-York. Form für Gußteile. Die sternförmigen Vorsprünge *a* welche zu Bildung entsprechender Vertiefungen dienen, werden gesondert hergestellt und mit schrägen Ansätzen *d* versehen, die um an Einlegen (etwa [illegible]) in die Nuten der Form *b*. Zum Einsetzen der Stifte *d* wird die Form erhitzt, so daß die Stifte beim Erkalten der Form fester festgehalten werden. Die Form wird darauf verzinnt. Auf diese Weise können völlig gleiche Vertiefungen in dem Hohlstoff erhalten werden. M.

Amerikanisches Patent Nr. 1046170. William David Andrew Bell in [illegible]. Verfahren zur Herstellung von [illegible]. Man mischt Tripelerde, karbonisierten Holzstoff, Mandelrückstand und gemahlenen Pilad(?). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1048053. Alfred P. Mirelli in Gelsenkirchen (Rheinland). Verfahren zur Herstellung eines dunkelfarbigen Linoleums. Man löst Kautschuk in einem Lösungsmittel oder Lösungsmitteln, von denen eines direkt auf den Kautschuk das andere auf eine Beigabe einwirkt zu einem dickflüssigen Masse, verleiht als Lösungs-Mittel an und entzieht die Lösungsmittel. Z. B. verwendet man in Benzin-Alkoholgemisch. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Textilose. Die Deutsche Textilose-Gesellschaft und die Vereinigten Jutefabriken in Wien haben sich behufs Förderung gemeinschaftlicher Interessen und einer angesehenen Aktiengesellschaft beteiligt, in der die Fabrikationsberechtigungen für Textilose zu verwerten

Das Aktienkapital für die österreichische Gesellschaft ist mit 3½ Millionen, das für die ungarische mit 1½ Millionen Kronen fixiert. Die Konstituierung der ungarischen Aktiengesellschaft erfolgte am 22. Januar d. Js., die der entsprechenden für Österreich wurde Anfang Januar unter Heranziehung [illegible] Wallis, Glanday und [illegible] Emil Weinzierl. Gewerbebehörden des Ersten österreichischen Jutespinnerei und Weberei dem Ministerium des Innern angezeigt.

Deutschland: Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. Die endgültigen Ergebnisse des auswärtigen Handels Deutschlands für das Jahr 1911 liegen nunmehr vor. Die Angaben, die sind von der Hand unserer amtlichen Handelsstatistik. Lieber aber unseren Außenhandel des Jahres 1911 wurden bisher, danach nun die vorläufig ergebenen werden. Wenn die einzelnen Herkunfts- und Bestimmungsländer [illegible] berechnet, die für beide [illegible] einige wenige der hauptsächlich [illegible] Angaben über die Mengen, als auch die Werte gemacht werden. Wir werden nun nachstehend die nunmehr endgültigen Ergebnisse des deutschen Außenhandels mit Kunststoffen nur deutscher Ware zur Kenntnis bringen. Hierzu bitten wir folgendes zu beachten. Als Mengenangaben verstehen sich ohne Ausnahme in Doppelzentnern netto. Als Wertangaben verstehen sich in 1000 Mark, so daß also die Zahl 100 bei den Werten einem Wert von 100000 Mk. darstellt. Ein Strich bedeutet, daß eine Einfuhr oder Ausfuhr überhaupt nicht stattgefunden hat. Eine 0 bedeutet, daß der betreffende Wert die Summe von 499 Mk. nicht erreicht hat. Werte von 500 Mk. und darüber sind auf 1 (zu 1000 Mk.) erhöht worden. Die Einfuhrwerte sind durch Schätzung von Durchschnittswerten amtlich ermittelt worden. Bei der Ausfuhr dagegen sind die Versender gesetzlich verpflichtet, die Werte der zur Versendung kommenden Waren zu deklarieren. Als Land der Herkunft ist das Land anzusehen, in dem die Ware in derjenigen Beschaffenheit erzeugt oder hergestellt ist, in der sie zur Einfuhr gelangt. Als Land der Bestimmung gilt dasjenige Land, für dessen Verbrauch die Ware bestimmt ist. Die für uns in Frage kommenden Kunststoffe erscheinen in den nachfolgenden Tabellen in der Einfuhr und Ausfuhr geordnet nach den statistischen Nummern. Die statistischen Nummern sind bei die Einfuhr und Ausfuhr dieselben. Berücksichtigung haben nur solche Kunststoffe gefunden, die für sich in einer statistischen Nummer zur Anschreibung gelangen. Da z. B. Waren aus künstlicher Seide mit Waren ganz oder teilweise aus Seide zusammen angeschrieben werden, treten die Waren aus künstlicher Seide ausbleibend nicht in die Erscheinung. In die Hauptübersicht sind also diejenigen [illegible] in Betracht kommenden statistischen Nummern aufgenommen worden. Bei den Übersichten nach den einzelnen Ländern sind dagegen nur die hauptsächlichsten Artikel namhaft gemacht worden.

Deutschlands Bezug an Kunststoffen im ganzen aus dem Auslande

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
191	Guttaperchagummi und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	8417	7461	8136	6674
		Wert	892	716	814	663
194	Kampfer	Dz.	15378	14810	16556	11187
		Wert	5407	4613	5253	4467
285	Kunstbutter	Dz.	[illegible]	907	932	1103
		Wert	112	111	112	131
29	Kunstspeisefett	Dz.	1219	3532	1521	3646
		Wert	97	314	473	293
21*	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	5816	2982	4732	1609
		Wert	3329	1611	636	1600
253b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	29	27	54	40
		Wert	13	12	19	14
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	180	166	161	123
		Wert	20	16	16	14
313	Künstliche kohlensaure Magnesia	Dz.	1309	1[illegible]	1013	377
		Wert	17	13	30	14
316	Künstlicher kohlensaurer Strontian	Dz.	4	—	2	4
		Wert	0	—	0	4
31[illegible]	Künstlicher kohlensaurer Baryt	Dz.	462	319	236	2009
		Wert	25	17	13	44
334	Künstliche Riechstoffe	Dz.	[illegible]	179	161	112
		Wert	208	249	216	239
359a	Künstliche Düngemittel; künstliches Guano	Dz.	2991055	2311 [illegible]	2456062	2236014
		Wert	3203	1866	1709	1365
360	— Knochenmehl	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	3330	3087	3146	2692
361	— Thomasphosphatmehl	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	15141	12400	[illegible]	[illegible]
36*	— Superphosphate usw.	Dz.	211161	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	3084	2330	2831	4328
3[illegible]	Kunststoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Leuchten	Dz.	[illegible]	11452	29073	26313
		Wert	3148	2199	1119	1817
38a	Künstlicher Bienenkitt(?)	Dz.	7465	480	82	664
		Wert	797	552	356	331
3*4a	Künstl. Seide, ungezwirnt od. einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	11022	13684	14163	17921
		Wert	20106	20109	21665	29685

Tar. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
394b	— gefärbt	Dz.	226	118	85	71
		Wert	386	373	147	133
395	Kunstseide zweimal gezwirnt	Dz.	12	6	5	—
		Wert	14	8	5	—
411	Kunstwolle	Dz.	28816	11117	31129	7931
		Wert	2682	2828	2845	3031
471	Kraftfutterersatzstoffe aus Fasern	Dz.	451	11	419	521
		Wert	24	28	35	21
504a	Wachstuch grobes mit rauher Oberfläche und erhabener Musterpressung (Packtuch); Packfilz, ungefärbt	Dz.	75	65	70	3
		Wert	11	9	10	2
504b	— anderes grobes mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch, Packfilz, gefärbt	Dz.	1116	3927	2801	2066
		Wert	536	736	507	1 2?
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid wasserdicht gemacht grobe	Dz.	71	11	483	651
		Wert	11	85	48	47
505b	— andere als grobe	Dz.	648	148	729	727
		Wert	135	139	151	126
507	Gewebe mit Zellhorn überstrichen	Dz.	82	82	48	36
		Wert	35	34	26	1b
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	374	453	264	112
		Wert	14	24	13	3
508b	— einfarbig bedruckt	Dz.	165	461	359	311
		Wert	11	29	20	1b
509	— mehrfarbig	Dz.	109	203	102	b1
		Wert	9	19	5	8
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnl. Stoffen	Dz.	14	14	5	11
		Wert	2	1	9	1
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	126	182	207	216
		Wert	32	46	23	11
521b	Gummierdachs	Dz.	18	28	18	5
		Wert	21	17	14	1
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	129	161	128	212
		Wert	58	58	71	b5
533	Künstliche Blumen	Dz.	118	129	131	811
		Wert	813	160	985	311
551	Künstliches Leder	Dz.	137	72	19	1b
		Wert	18	7	2	1
601b	Nachahmungen v. Elfenbein in Platten oder Stäben	Dz.	711	543	595	411
		Wert	148	313	387	292
603	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	88	77	76	b1
		Wert	219	303	271	298
603b	Nachahmungen v. Schildpatt in Platten oder Stücken	Dz.	2316	1453	1397	103b
		Wert	1434	992	808	611
606	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	136	188	11	11b
		Wert	824	564	661	11
606b	Nachahmungen v. Perlmutter in Platten oder Stäben	Dz.	13	41	37	21
		Wert	37	13	16	20
639a	Zellhorn (Zelluloid) usw. roh; Stücke, Blätter, Blöcke	Dz.	3814	1315	6145	3871
		Wert	2464	2251	1319	1461
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	112	337	115	1b1
		Wert	113	181	99	11
640	Waren aus Zellhorn, ähnlich. Formerstoffen (Galalith), anderweit nicht genannt	Dz.	2296	1116	1494	1311
		Wert	22960	1116	1094	1111
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	472911	380330	515843	441b
		Wert	8013	1913	6441	6171

Deutschland einfuhr an Kunststoffen im ganzen nach dem Auslande

Tar. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	1987	1766	1872	1112
		Wert	291	148	151	102
99	Kampfer	Dz.	2844	3199	4846	5228
		Wert	1072	1101	1159	2371
203	Kunstbutter	Dz.	11??	8??	9??	1709
		Wert	1592	929	329	8?1
207	Kunstspeisefett	Dz.	11	26	11	[illegible]
		Wert	8	2	1	181
111	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	1522	1465	1469	1902
		Wert	6020	2996	2536	4942
253b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	20262	8900	11811	17296
		Wert	9835	8063	1122	5890
286b	Seifenersatzstoffe	Dz.	11618	1173	8412	8119
		Wert	739	583	621	429
298c	Künstliche Tonerde	Dz.	94111	29126	68714	14511
		Wert	1809	2722	1109	1065

Tar. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
1 1	Künstliche kohlensaure Magnesia	Dz.	7346	1272	3961	3782
		Wert	310	143	119	117
3 1	Künstlicher kohlensaurer Strontian	Dz.	9945	12793	13017	10239
		Wert	108	202	266	264
31 1	Künstlicher kohlensaurer Baryt	Dz.	82117	13634	20991	40272
		Wert	153	395	218	1323
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	1931	4370	1111	3930
		Wert	1960	1126	4118	3151
359a	Künstliche Düngemittel: Guano, künstlicher	Dz.	120171	19315	72919	31137
		Wert	1082	1145	710	318
360	Knochenmehl	Dz.	282261	216418	196780	11236
		Wert	3117	2824	1116	1871
36	Thomasphosphatmehl	Dz.	4181044	4151?0	3696060	330737
		Wert	23679	16425	11636	15811
362	Superphosphate	Dz.	720156	717171	1081468	1264163
		Wert	11164	11112	10130	8837
373	Kunststoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	11118	1151	2520	1161
		Wert	1229	366	127	138
386	Künstliche Balsame	Dz.	2714	2483	1113	2960
		Wert	603	570	132	526
394a	Kunstseide ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	1199	8634	884	1190
		Wert	1121	6831	7112	3954
394b	— gefärbt	Dz.	761	901	1150	1269
		Wert	1151	1430	1996	2294
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	200	114	78	150
		Wert	311	11	148	370
1 4	Kunstwolle	Dz.	48942	50?638	11076	11862
		Wert	1604	8314	1294	3379
471	Kraftfutterersatzstoffe aus Fasern	Dz.	57	431	144	196
		Wert	29	5	9	11
504a	Wachstuch grobes mit rauher Oberfläche und erhabener Musterpressung (Packtuch)	Dz.	1652	1556	1518	1118
		Wert	200	269	219	193
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	4103	7999	8419	1529
		Wert	1656	1714	1117	1216
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht grobe	Dz.	8305	963	5119	5907
		Wert	1971	1795	2236	1510
505b	— andere als grobe	Dz.	1150	1961	1?9	365
		Wert	63	192	207	222
506	Gewebe mit Zellhorn usw. überstrichen	Dz.	250	272	276	166
		Wert	11	49	112	178
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	41846	11455	26112	12482
		Wert	2402	2746	1166	1129
508b	— einfarbig, bedruckt	Dz.	11111	17999	1211	15140
		Wert	1015	1766	110	25
509	— mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	14903	11986	60919	71373
		Wert	1951	6014	4296	5658
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnl. Stoffen	Dz.	5187	5053	4311	5792
		Wert	156	145	195	545
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	1432	1124	1170	1364
		Wert	571	339	146	171
521b	Gummierdachs	Dz.	1272	2664	2453	1297
		Wert	2668	1839	210	1118
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	111b	1946	1193	1454
		Wert	551	522	593	659
533	Künstliche Blumen	Dz.	7286	7319	7876	6872
		Wert	11726	10963	11889	11545
551	Künstliches Leder	Dz.	900	1061	1136	1695
		Wert	187	118	117	90
601	Elfenbeinplatten oder -stäbe oder Nachahmungen davon	Dz.	211	268	153	160
		Wert	1143	513	144	368
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	94	16	9	96
		Wert	445	343	187	112
603	Schildpattplatten od. -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	1437	8914	2050	1373
		Wert	1199	2254	1150	1268
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	26	22	14	16
		Wert	201	56	12	50
606	Perlmutterplatten od. -stäbe oder Nachahmungen davon	Dz.	209	232	186	201
		Wert	93	111	136	196
639a	Zellhorn, Galalith usw. roh; Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	23609	23971	10039	16548
		Wert	1177	10148	11122	1526
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	6295	6672	1153	3267
		Wert	545	363	2169	1218
640	Waren aus Zellhorn, ähnlich. usw. anderweit nicht genannt	Dz.	15803	14094	10974	14700
		Wert	11117	10869	8659	5962
650	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	903687	1765330	1453168	1201004
		Wert	30195	33081	29490	23796



Der Verkehr mit den einzelnen Ländern.

Belgien.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen aus Belgien

Tarif-Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
355	Kunstbutter	Dz.	108	1	22	27
		Wert	12	1	3	3
359a	Künstliche Düngemittel, künstlicher Guano	Dz.	101279	80076	107909	87114
		Wert	886	841	720	[illegible]
360	— Knochenmehl	Dz.	14213	19075	23319	32316
		Wert	178	115	222	302
361	— Thomasphosphatmehl	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
362	— Superphosphate	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	1455	2902	[illegible]	291
373	Kitt und Zubereitungen daraus, nicht zum Gemüse	Dz.	82	1	1	16
		Wert	5	[illegible]	[illegible]	1
385	Künstliche Edelsteine	Dz.	4	[illegible]	[illegible]	2
		Wert	2	2	[illegible]	1
394a	Künstl. Seide ungezwirnt od. einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	12927	14020	[illegible]	[illegible]
		Wert	[illegible]	14196	[illegible]	[illegible]
394b	— gefärbt	Dz.	44	92	[illegible]	[illegible]
		Wert	62	150	[illegible]	15
411	Kunstwolle	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
471	Kraftfuttermittel	Dz.	409	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
500b	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid, wasserdicht gemacht, andere als grobe	Dz.	228	[illegible]	290	226
		Wert	[illegible]	[illegible]	45	40
523	Künstliche Blumen	Dz.	2	1	[illegible]	4
		Wert	18	[illegible]	[illegible]	[illegible]
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	3	[illegible]	[illegible]	—
629a	Zellhorn (Zelluloid) usw. roh; Stangen, Blätter, Röhren usw.	Dz.	14	2	1	1
		Wert	8	1	[illegible]	1
649	Waren aus Zellhorn und ähnlichen Formerstoffen (Galalith), anderweit nicht genannt	Dz.	12	[illegible]	[illegible]	4
		Wert	120	[illegible]	4	4
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	124	108	162	411
		Wert	[illegible]	[illegible]	4	4

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Künstliche Seide. Die zur Erzeugung von Kunstseide in der Praxis [illegible] angewendeten Spinnverfahren beruhen in den Grundzügen auf dem [illegible] Verfahren, welches die künstliche Seidenspinnfaser aus einem [illegible] Material erzeugt. Obwohl die Kunstseide [illegible] die natürliche [illegible] Vorzug nicht [illegible], so daß die Kunstseide in den letzten Jahren [illegible] auf [illegible] Gebieten [illegible] Verarbeitung gefunden, bei welchen es hauptsächlich auf den Glanz und weniger auf die Festigkeit ankommt. Viel verarbeitet wird sie in der Posamenten- und Besatzartikelbranche zur Herstellung von Borten, Litzen, Schnüren, Knöpfen usw. Hier kommen die vorteilhaften Eigenschaften des Kunstproduktes sehr zur Geltung und haben eine gewaltige Steigerung des Verbrauches an Kunstseide zur Folge. Während solche Besatzartikel bis 1901 [illegible] auf den Flechtmaschinen dargestellt wurden, finden wir man jetzt auch Bänder auf den Jacquardwebstühlen in großen Mengen mit Kunstseide in Schuß und Kette. Aus Kunstseide dargestellte Fransen werden ihrer größeren Steifigkeit wegen denen aus Naturseide vorgezogen.

Die Stoffindustrie verwendet Kunstseide zu sehr verschiedenen Geweben und bringt dieser Mittel [illegible] bei [illegible] und Dekorationsgeweben sehr vorteilhaft zur Geltung. [illegible] Tapeten werden mit [illegible] Auflagerung von Kunstseide [illegible] und haben vor diesen aus echter Seide hergestellten neben dem billigeren Preis den Vorzug, daß sie sich vom Staube [illegible] reinigen lassen. Außer zur Erzielung von Glanzeffekten verwendet man künstliche Seide in der Stoffindustrie viel bis Krawattenstoffe, die mit Kunstseide hergestellte Ware billiger oder durch wenigstens nicht teurer ist, als mit Naturseide hergestellte, und durch den kräftigeren Faden der [illegible] des Stoffes gefälliger und dauerhafter wird, und die Nachfrage ist größer [illegible] Verwendung beanspruchte [illegible] hergestellt werden [illegible] verwendet man Kunstseide [illegible] und für Krawatten [illegible] für die Kunstseide angelegte bereits oder auch das fertige Stück gefärbt wird.

In manchen Fabriken wird Kunstseide in Verbindung mit Naturseide verarbeitet [illegible] die Kette aus Naturseide, den Schuß aus Kunstseide [illegible] anderen Fabriken [illegible] ein Faden [illegible] Naturseide und ein Faden Kunstseide abwechselnd auf zwei verschiedenen Webschächten. Solche Stoffe aus natürlicher und künstlicher Seide sollen Feuchtigkeit und Regen ziemlich widerstehen. Die Verwendung der Kunstseide als Kette, die wegen der mangelnden Elastizität der Kunstseidengewebe Schwierigkeiten macht, wird nach dem Patent von Wildhorne dadurch ermöglicht, daß Kunstseide mit [illegible] Faser, z. B. Wolle, zusammen gesponnen wird, ein solcher Faden als Kette dient und nach dem Weben die Wolle durch kaustische Lauge, z. B. Natronlauge entfernt wird. Im Blusenstoffe findet Kunstseide sowohl im Schuß als auch neuerdings mehr und mehr als Kette [illegible] Verwendung, endlich benützt man künstliche Seide in Samt [illegible] gewebe und zur Herstellung von [illegible] Artikeln und [illegible].

Ein Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus gewöhnlicher Jute liegt gegenwärtig dem Patentamt zur Prüfung vor. Das Wichtigste des Verfahrens beruht darauf, daß die rohen Fasern, bezw. die Garne und Gewebe aus dieser [illegible] einer Hefe enthaltenden Gärbade ausgesetzt werden, dem Glyzerin zugesetzt wird, worauf dann die so behandelten Stoffe in reichem Wasser ausgespült und gegebenenfalls getrocknet werden. Das Wesen des Gärbades und seine Unterscheidung gegenüber anderen bekannten Gärungsprozessen besteht in der Beigabe von Glyzerin, das als Nährmittel für den hier erzeugten Gärpilz dient. Dieser besondere Gärpilz hat die Wirkung, daß er die [illegible] Stoffe der Fasern auflöst und die Zellenbündel [illegible] den Zellenkern selbst aber unbeschädigt läßt. Es wird dadurch eine seidige Glätte der Faser in höchstem Maße erreicht. [illegible] Gärbade behandelte Jute kann, [illegible] Kräftigung statt besonders teilbaren Faser angestrebt wird, noch dem Ausspülen einem Bade von höchstens [illegible] wässeriger Lösung von Natriumsuperoxyd ausgesetzt werden. Die Teilbarkeit der Faser ist dann eine so hohe, daß sie bis zu Nr. 300 und höher versponnen werden kann, und infolge ihres Glanzes, ihrer Weichheit und Geschmeidigkeit der besten Seide durchaus ähnelt. Die [illegible] Billigkeit des Materials läßt erwarten, daß sich der durch die Textilien [illegible] Juteindustrie ein neues Betätigungsfeld eröffnet. Auch der Kunstseidenindustrie erwächst möglicherweise ein nicht zu unterschätzender Konkurrent, während die natürliche Seide von ihrer jüngsten Halbschwester kaum etwas zu befürchten haben dürfte. [illegible] die Beschreibung des Befinders desagt nichts darüber, daß es ihm gelungen sei, die bekannte üble Eigenschaft der Jute, unter dem Einflusse von Luft, Licht und namentlich von Feuchtigkeit mürbe und brüchig zu werden, zu beseitigen.

Ein anderes sehr interessantes Patent ist kürzlich in England erteilt worden. Gegenüber den bisherigen Kunstseidenarten hat das nach diesem Verfahren erzeugte Produkt einen erheblichen Vorsprung, denn es ist nicht allein unverbrennlich, sondern setzt auch der Feuchtigkeit, Säuren und Alkalien usw. [illegible] Widerstand entgegen. Die neue Kunstseidenfaser besteht nämlich aus gesponnenen Glasfäden, die wegen ihres geringen Durchmessers nur etwa einen Achtelteil [illegible] menschlichen Haares [illegible] nackten Auge wahrgenommen werden dürften. Durch Zusatz verschiedener Chemikalien erhalten diese dünnen Fäden Glanz und Geschmeidigkeit, so daß sie leicht und haltbarer sind, als irgend eine andere Art von Kunstseide. Sie können zu Garn, zu Posamentierwaren oder zu Webwaren ohne alle Schwierigkeiten verarbeitet werden. Auch sollen ihre Herstellungskosten nur ungefähr 1,10 bis 1,30 Mk. für 1 kg betragen. Gegenüber den Selbstkosten der übrigen Kunstseide, die ungefähr 1,60 bis [illegible] Mk. per Kilo betragen, muß der genannte Preis als auffallend billig gelten.

Die letzten Jahre haben gelehrt, daß dieser neuen Industrie eine größere Zukunft bevorsteht als die, an welche ihre Pioniere ursprünglich wohl gedacht haben. Wie bei so manchem Problem, zeigt sich auch hier, daß die enge Fassung, in der Erfindungen erscheinen, zu [illegible], und erst [illegible] kühne Schöpfungen ihren Lohn und [illegible] bringen, [illegible] auch noch [illegible] werden lassen. Bäderth.

Mineral-Gummi ist Bolund. Von der Firma Schliemann & Co. in Hamburg [illegible] gehen uns nachstehende Mitteilungen zu: Ist Bolund gleich dem aus Amerika stammenden Mineral-Rubber nicht ein Naturprodukt, welches aus Asphalt dargestellt wird, was dann es da er auch als Asphalt bezeichnen. Der Gummi wurde in Elaterit benannt, eine gummiartige Masse, die an verschiedenen Stellen der Erde gefunden wird, z. B. in Kalifornien, [illegible]. Chemisch ist Bolund und ähnliches Material erfahrungsgemäß wie Kautschuk, daher ist die Bezeichnung Mineralgummi [illegible] Flussgummi — berechtigt, und zwar der Literatur z. B. [illegible] — Bei [illegible] des Elaterits [illegible] als der Kautschuk, der Schmelzpunkt liegt über 150° — Bolund hat die Eigenschaft, sich nicht mit [illegible] mit Kautschuk zu mischen, sondern auch im übrigen [illegible] wie Kautschuk zu verhalten. Bolund kann dem Kautschuk in erheblichen Mengen [illegible] zugesetzt werden, ohne die Eigenschaften des Kautschuks zu verändern; die Zerreißfestigkeit bleibt dieselbe und auch die Dehnbarkeit leidet nicht. Es ist daher als Zusatzmittel weit [illegible] als die sonst üblichen mineralischen Zusätze des Zubereitung [illegible] für Dauerproben hat sich [illegible] günstig, da [illegible] die unveränderlichen Eigenschaften des [illegible] über Mineralgummi und der Kautschuk überlegt, die Mischungen werden weniger leicht

brüchig und hart. Isolstad ist von allen leichtflüchtigen Ölen befreit, daher ist die feste Vulkanisierung gefährlich; Mitentbildung ausgeschlossen. Man kann, ohne Verschlechterung der Qualität, mehr Isolstad als die sonst üblichen Füllmassen mineralischer Natur (Schwerspat, Kreide etc.) zusetzen. — Auch zur Erhöhung des Schmelzpunktes wird Isolstad verwandt z. B. in der Kabelindustrie, bei Stopfbüchsenpackungen etc.

Zerstörungen an Kunstseide. (Von Dr. C. Bottler, Würzb.) Auf dem Lager einer mir unterstehenden Fabrik ergab sich hie und da beim Sondieren und Umschlagen der Kunstseide, womit jedesmal eine sorgfältige Revision der Ware verknüpft wird, daß an einzelnen Strähnen feine durchbissene Fäden sichtbar waren, ein Umstand, der in solcher Häufigkeit unmöglich bei der ersten Revision übersehen sein konnte; noch mehr als das, es fanden sich ganze Schichten, die wie mit einem Messer glatt durchschnitten schienen. Eine Zersetzung etwa, auf Grund nachträglich eingetretener saurer Eigenschaft des Materials, wie sie anderweitig beobachtet worden ist — ein Fabrikationsfehler, dessen Ursache uns vom Anfang der Dinge an bekannt ist und den wir daher zuverlässig zu vermeiden wissen — konnte nicht in Frage kommen. Es mußte ich Nächster die Vermutung entstehen, daß Nagetiere, Ratten oder Mäuse, die Ursache seien, obgleich die glatte Beschaffenheit der Trennungsstellen keineswegs für ein Annagen sprachen, ganz abgesehen davon, daß Bauart und Abschluß des Lagerraumes von vornherein auf völlige Ausschließung derartiger Ungeziefers rangesehen war. Eine Kontrolle nach dieser Richtung bestätigte denn auch, daß Ungeziefer dieser Art nicht vorhanden war, so daß sie erste Vermutung bei der tadellosen Gesundheit der Ware der Verdacht eines böswilligen Schabernacks durch Angestellte allein übrig blieb. Nicht wenig überrascht war ich, als mir der Betriebsleiter, welcher der rätselhaften Angelegenheit mit großem Eifer nachging, vor Kurzem die Mitteilung machen konnte, daß ihm die Aufklärung der Sache gelungen sei und zwar hätte er die sog. Heugrille (auch Heimchen genannt) als den Feind und Zerstörer herausgefunden. Ich muß gestehen — und zwar wird es wahrscheinlich mit mir noch vielen anderen so gehen — daß ich bis dahin von der Naturgeschichte und der Lebensweise dieses Insekts so gut wie nichts kannte, überhaupt dieses noch nie zu Gesicht bekommen hatte, was bei dem scheuen Wesen des Tieres und seiner Unsichtbarkeit für gewöhnlich am Tage wohl zu erklären ist. Ich hatte, mangels Wahrnehmung, bis dahin auch keine Ahnung, daß die Fabrikräume überhaupt solche Gäste beherbergten und glaubte der Mitteilung daher Zweifel entgegenbringen zu müssen. Nachdem mir aber darauf Tiere eingefangener Grille, in einem verschlossenen gläsernen Standgefäß zu längerer Beobachtung in mein Privatbureau gestellt wurde, konnte ich mich bald über jeden Zweifel überzeugen, daß die bis dahin rätselhaften Zerstörungen tatsächlich von diesem Insekt bewerkstelligt wurden. Es wurden zwei Versuche angestellt, das eine Mal mit einer Strähne Nitrofäden (ardenitisiert) die das Tier innerhalb 4 bis 6 Wochen in seinem größeren Teil durchaus zerstörte und stellenweise zu Staub zerkleinerte, dabei beweisend, daß ihm das Nitrocellulose als Nahrung dennoch ganz zuträglich war, während es, darauf zu einem fertigen Zelluloseatrohn gesetzt, diesen sofort gleichfalls annahm und ihn in der zu Anfang beschriebenen Art quer und zwar an mehreren Angriffspunkten, glatt durchschnitt. Nach etwa 14 Tagen war das Tier eingegangen, vermutlich aus dem Grunde, weil diese einseitige Ernährung für die Dauer doch nicht genügte. Es ist zu vermuten, daß auch andere schon solche für sie unerklärbaren Zerstörungen an Kunstseide in der Praxis begegnet sind und gibt mir das Anlaß, die Wahrnehmung zu veröffentlichen; möglicherweise wäre sie aber für den einen oder anderen doch nichts Neues. In solchen Fällen wäre ich für eine Mitteilung dankbar, denn mit der Erkenntnis der Ursache kann erst der noch schwierigere Teil der Aufgabe, wie diesem im Verborgenen in Löchern, Mauerritzen usw. hausenden Tier mit Erfolg beizukommen ist, um es auszurotten, gelöst werden.

Verwendung von Korkabfällen. Bei der Verarbeitung von Korken ergibt sich eine enorme Menge von Abfall, welches unvermeidlich ist und der ungefähr die Hälfte des gesamten Materials ausmacht. Diese Abfälle sind aber in Wirklichkeit kein Verlust, da sie noch zu den verschiedensten Zwecken Verwendung finden. Korksteine, Korkplatten und Korkformstücke werden hergestellt, meist nach verschiedenen Feinheitsgraden zerkleinerten Korkabfällen, welche mit einem Bindemittel zu einer mehr oder weniger festen Masse gemengt und dann in Formen gepreßt und getrocknet werden. Sie dienen als Isolier- und Baumaterial, zeichnen sich ganz besonders durch außerordentliche Leichtigkeit (ein Korkstein in Ziegelformat wiegt nur etwa 500 g), vermöge welcher sie überall dort angewendet werden dürfen, wo es sich um Aufstellung leichter Mauern handelt, ferner durch ungemein geringe Wärmeleitungsfähigkeit, welche sie geeignet macht zur Umhüllung von Dampfkesseln und Rohrleitungen, um das Ausströmen von Wärme zu verhindern. Die Festigkeit ist eine außerordentlich große. Die Korksteine und -platten lassen sich sägen, schneiden, können mittels Nägel und Schrauben befestigt werden, lassen sich mittels Mörtel, Zement oder Gips wie Ziegelsteine vermauern, sie sind aber nicht wasserdicht und müssen daher, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, asphaltiert oder geteert werden. Korkplatten werden auch zu Schalldecken verwendet, um Klänge gegen uns zu melden, kann mit Cort nicht abzuschließen, und ferner dient es zu Isolationsfüllung verwendet. — Korkunterlagen zum Belegen von Metallstreifen sind in der Korkindustrie bereits ein wichtiger Handelsartikel geworden. Zur Fabrikation von Linoleum finden Korkabfälle eine große Verwendung. Ferner verwertet man Kork zur Herstellung von Schuhsohlen, Sohleneinlagen (Korkwatte), Zigarettenspitzen, Handgriffen bei Apparaten, Polierscheiben, Korkschwimmern bei Vergasern von Automobilen und noch für verschiedene andere Zwecke. (Bayr. Ind. u. Gew.-Blatt.)

Patentlisten.

Deutschland

Anmeldungen.

8b.	F. 21 937	Messerträger zur Verwendung beim Ausschneiden von Mustern aus farbigen Tafeln zur Herstellung von Inlaid-Linoleum. — R. H. Perfitt in East Greenwich, Engl. — 14. V. 11.
16a.	K. 20 963	Darstellung alkohollöslicher Zelluloseacetate. — (Zus. zu Pat. 252 706). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld. — 29. XI. 05.
39b.	K. 52 141	Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk, von ungesättigten fetten Ölen und deren Derivaten. — Dr. Hans Kloptlock in Berlin. 20. IX. 12.
8k.	L. 32 855	Verfahren zum Imprägnieren von Geweben für Luftfahrzeugflächen mit Hilfe von Zelluloseester-Lösungen organischer Säuren. — A. Ledue, Holts & Co. in Levallois-Perret. — 29. VII. 11.
39a.	D. 24 602	Herstellung nahtloser Kautschukgegenstände aus gelochten und vollen Kautschukplatten, die miteinander zusammengeklebt sind. — H. Duguy und V. Henri in Paris. — 30. I. 11.
8k.	C. 22 526.	Verfahren zum Entfetten von Faserstoffen, Leder und ähnlichen Produkten. — Cöllnische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin. — 21. I. 11.
12p.	W. 38 165.	Herstellung wasserlöslicher Plastinmischungen. — Dr. S. Walfhein in Charlottenburg. — 19. II. 12.
29a.	S. 36 570.	Herstellung von Kunstfäden. (Zus. z. Pat. 34 717). — Dr. L. Bernson in Berlin. — 13. VI. 12.
78a.	V. 14 708.	Herstellung von Nitrozellulose. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. — 5. III. 12.
29b.	L. 34 890	Verfahren zum Herstellen von Seidenersatz. — Bernard Loewe in Paris. — 19. 4. 12.

Erteilungen.

38h.	257 147	Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz u. dgl. — Flatthal & Zimmer, Langenhessen-Werdau. — 24. VII. 14.
39b.	257 055.	Verfahren zur Herstellung einer harzartigen Masse. — J. Badaut, Stuttgart. — 16. X. 11.
22g.	257 236.	Sicherung von Schiffsböden gegen das Ansetzen von Muscheln. — Dr. R. Lindenlaub in Berlin. — 15. VI. 11.
29a.	257 257	Spinnmaschine, bei der die aus den einzelnen Fäden der Spinnvorrichtung austretenden Einzelfäden entweder zusammen oder nach Durchgang durch eine Zwirnvorrichtung mittels einer hin und her bewegten Fadenführers als Fadenbündel in Kreuzwindungen auf Spulen geführt werden. — Gada Fansha in Chemnitz und Oskar Müller in Köln. — 4. IX. 10.
39a.	251 297	Herstellung fertiger Filmbänder aus einer wässerigen Zelluloselösung, insbesondere einer Zellulose-Natriumxanthogenatlösung. — Dr. E. Bryndon Baeger in Thaon-les-Vosges. — 20. XI. 14.
12o.	257 500.	Darstellung von 2, 3-Dichlorbutadien-Dimethylbutan. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 23. X. 11.
12o.	257 640.	Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. — Dr. H. Staudinger in Zürich. — 4. IX. 10.
22h.	257 431	Herstellung von harzfreien und glänzend auftrocknenden Lacken aus Holzöl ohne andere fette Öle und Harze. — S. H. Cohn in Neukölln. — 7. 6. 14.

Gebrauchsmuster.

39a.	536 872	Knopf mit Galalithumhüllung. — G. Weinstein in Nürnberg. — 7. XII. 12.
39a.	537 141	Vulkanisierapparat mit Dampfbad. — W. Frost und Harray Frost & Co. in London. — 16. XII. 12.
39a.	531 458.	Form zur Herstellung nahtloser Gummihohlkörper nach dem Tauchverfahren. — M. Steinberg in Köln. — 31. XII. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Franke (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowsk-Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Berlin), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Sindlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. [illegible] (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. März 1913 | [illegible] | 3. Jahrgang Nr. 6

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Entwicklung der Sulfit- und Natron-Zellstoffindustrie.

Von Dr. Arthur Klein.*)

Die Erzeugung von Holz-, Gras- und Strohzellulose beträgt jährlich 3½—4 Millionen Tonnen, von dieser Menge werden in Europa 60%, in Amerika 40% erzeugt, während die Erzeugung der anderen Weltteile ohne Bedeutung ist. In diesen Zahlen ist die Erzeugung von Holzschliff (mechan. Holzstoff) nicht mit berücksichtigt.

Der Verkaufswert des jährlich erzeugten Zellstoffes kann mit 8—900 Millionen Francs eingeschätzt werden, wobei vom volkswirtschaftlichen Standpunkte besonders interessant ist, daß die von der Zellstoffindustrie ausbezahlten Arbeitslöhne und Gehälter ein Viertel bis ein Fünftel (je nach den verschiedenen Ländern und nach der Größe der Einzelbetriebe verschieden!) des Erzeugungswertes darstellen, und daß ein großer Teil des wichtigsten Rohstoffes, des Holzes, entsprechend 40—50% der Gesamtkosten, bevor die Zellulosefabrikation diesen so intensiv verwertete, nutzlos verfaulte oder verbrannte.

Die Zellulose, die man aus Holz, Stroh und Gräsern auf chemischem Wege im großen fabrikationsmäßig erzeugt, wird nach zwei Verfahren gewonnen. Das eine Verfahren beruht auf der Verwendung saurer schwefligsaurer Salzlösungen, das andere Verfahren auf der Verwendung alkalischer Natronlösungen.

Das erste Verfahren heißt kurz das Sulfitverfahren und ist ein saurer Aufschließungsprozeß, das andere ist ein alkalisches Verfahren und wird Natronverfahren genannt.

Das Natronverfahren ist das ältere Verfahren und wird in zwei Arten geübt. Nach dem ursprünglich von Watt und Burgess 1853 und von Houghton 1857 eingeführten „Soda" oder richtiger „Ätznatron"-Verfahren verwendet man wässerige Alkalilösungen, die der Hauptsache nach aus kaustischem und noch kohlensaurem Natron bestehen. Ein später aufgekommenes Alkali enthaltendes sogen. Sulfatverfahren, das Dahl Anfang der 80er Jahre einführte, benutzt Laugen, die außer diesen Natronsalzen größere Mengen hauptsächlich von Natrium-Sulfid, daneben noch Sulfit und andere Schwefelverbindungen enthalten.

Das Sulfitverfahren beruht auf der Verwendung doppeltschwefligsaurer Kalk- oder Magnesialösung oder Gemischen beider und ist zuerst von Tilghman (1866) versucht worden. Grundlegend für das Verfahren waren aber Mitscherlichs Arbeiten (1874) und die Erfahrungen seiner Konzessionäre. Zur Herstellung von Zellstoff sind außer diesen Verfahren noch andere Verfahren patentiert oder publiziert worden, wobei sowohl alkalische und saure, wie auch neutrale Aufschließungsmittel versucht wurden. Praktische größere Bedeutung kommt heute außer den zwei Verfahren, dem Sulfit- und Natron-, keinem Verfahren mehr zu.

Die Zelluloseindustrie ist noch verhältnismäßig jung. Den raschen Aufschwung verdankt sie einerseits dem wachsenden Bedürfnisse nach Papier, wohl hauptsächlich für Druck- und Einwicklungszwecke, andererseits dem Umstande, daß viele Erfahrungen anderer älterer Industrien verwertet werden konnten und daß auch technisch und wissenschaftlich gebildete Männer besonders in Deutschland und Österreich in den letzten Jahrzehnten auch in Skandinavien in steigender Anzahl in den Dienst der Zelluloseindustrie traten. Der vorhandene und zunehmende Bedarf sicherte die rasche Entwicklung der Zelluloseindustrie und weil die Betriebstechniker sich um die Durchbildung und Erforschung der Fabrikationsart erfolgreich bemühen konnten, kam die Entwicklung der Zelluloseindustrie nicht aus der richtigen Bahn.

Zellulose ist ein Sammelname. Die Grundtype der Zellulose ist die Baumwollzellulose. Diese ist eine gesättigte Verbindung ($C_6H_{10}O_5$)n, wobei n unbekannt ist. Prozentuell ist die Zusammensetzung der Baumwollzellulose 44,4% C, 6,2% H, 49,4% O. Die Zellulose ist farblos, hat das spezifische Gewicht 1,54 und verhält sich gegen Salpeter- oder Essigsäure wie ein dreiwertiger Alkohol. Zellulose ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Nach den neueren Anschauungen wird Zellulose als ein festes, gelatiniertes Kolloid angesehen. Die Zellulose reagiert gleichzeitig wie eine sehr schwache Säure und eine noch schwächere Base. Bei Berührung mit wässerigen Lösungen spaltet sie gleichzeitig OH- und H-Ionen ab und als Rest bleibt ein zusammengesetztes, nicht dissoziierbares Molekül. Dieser

*) Vortrag gehalten am 8. Februar 1913 in Wien in der 1. Hauptversammlung des österreichischen Zellstoff-Techniker-Vereins.

nicht dissoziierte Teil wird als Lösungsmittel der dissoziierten Teile angenommen und bei bestimmten Verhältnissen stehen die 3 Teile dieses variablen Aggregates im Gleichgewichte.

Nach Croß und Bevan ist für die Einteilung der verschiedenen Zellulosen maßgebend:

1. der Widerstand, der hydrolysierenden und oxydierenden Agentien entgegengesetzt wird,
2. die prozentuale Ausbeute an Furfurol

$$\left(\begin{array}{l} CH = C - H \\ \quad\quad\; > O \\ CH - C = CHO \end{array}\right)$$

beim Kochen mit verdünnter Salzsäure,
3. das prozentuelle Verhältnis, der im Molekül enthaltenen Kohlenstoff-Atome zu den Sauerstoff-Atomen.

Es ergeben sich danach diese 3 Hauptgruppen.

	A Gruppe der Baumwollzellulose	B Gruppe der Holzzellulosen	C Gruppe der Zellulosen von Gräsern und Strohhalmen
	Type Baumwollzellulose	Type Jute	Type Strohzellulose
Enthaltene C %	44,0—44,6	43,0—43,5	42,5—42,0
" O %	53,0	51,0	53,0
Furfurolausbeute	0,1—0,4% enthält keine aktiven CO-Gruppen	3,0—5,0% wenige freie CO-Gruppen	12,0—15,0% beträchtliche Anzahl von aktiven CO-Gruppen

Außer diesen gibt es nach Croß und Bevan noch leicht hydrolytisch zersetzbare Hemicellulosen und nunmehr genannte Zellulosen.

Die Zellulosen der Gruppe B werden meist als Produkte der Zersetzung von zusammengesetzten Zellulosen gewonnen und sind als e. T. hydratisiert oder hydrolysiert anzusehen. Die Zellulosen der Gruppe C sind meist Gemische in Bezug auf Struktur und auch in chemischer Beziehung.

Die Härte der verholzten Zellulosenfasern — des Holzes — wird verursacht durch das Lignin. Lignin ist ein Produkt der Zellulose und noch ein ziemlich mysteriöser Körper. Sicher ist, daß im Lignin Methoxylgruppen enthalten sind, die bei der Holzdestillation Methylalkohol und Essigsäure ergeben. Klason nimmt an, daß Lignin nicht homogen sei, sondern mindestens 2 Hauptbestandteile enthält und im wesentlichen eine Kondensation von Koniferyl und Oxykoniferylalkohol darstellt, welches Lignin im Holze nicht an Kohlehydrate gebunden vorkommt.

Interessant und mir richtiger erscheint die Theorie von Wislicenus, nach der man auch verstehen kann, weshalb Hölzer gleicher Art auf verschiedenem Boden und in verschiedenem Klima gewachsen, sich bei der Zellulosefabrikation auch verschieden verhalten und Hochgebirgshölzer andere Laugen und andere Kochzeiten zweckmäßigerweise haben sollen als z. B. Holz, das auf flachem Gelände schneller wächst. Diese neuere von Wislicenus stammende Anschauung fußt auf der Kolloidtheorie. Der Kambialsaft, der in der sommerlichen Vegetationstätigkeit im Kambialgewebe zwischen Holz und Bastschicht zirkuliert, enthält Kristalloide (Zucker, Salze und Pflanzensäuren) und Kolloide, die physiologisch Prokambium oder Bildungsstoffe genannt werden. Nach dem Ostwald und Freundlichschen Adsorptionsgesetz

$$\frac{(\text{Oberfläche})^n}{\text{Lösung}} = K$$

wobei n der Exponent und damit K (Konstante) von der Natur der beteiligten Kolloide abhängen, haben alle Kolloide den spezifischen Exponenten und damit ist ihre Adsorption verschieden. Von dem Oberflächenkörper Zellulose werden in den Pflanzen die Kolloide des Kambialsaftes adsorbiert. Solche adsorbierte kolloide Polysaccharide (Xylan, Dextran, Mannan etc.) bilden sich durch die Kondensation von Monosacchariden, aber so soll auch das Lignin adsorbiert werden. Außerdem koagulieren aber auch diese Kolloide zu größeren Komplexen, Hydrogelen, die als Häute und verschiedene Strukturgebilde auftreten. Es machen sich neben der Adsorptionswirkung bei der Holzbildung jedenfalls aber auch elektrochemische Einflüsse (Ionenwirkung und Kataphorese) geltend. Nach dieser Kolloidthese erfolgt also die Holzbildung in zwei Stufen. Die erste Stufe ist die Bildung der kolloiden Zellulosehydrogele in den pflanzlichen Geweben als chemisch indifferente Oberflächenkörper, während die zweite Stufe die Verholzung dieses Oberflächenkörpers durch Adsorption und Gelhautbildung aus den kolloiden Prokambiumstoffen des Kambialsaftes ist. Nach dieser Wislicenusschen Theorie ist Lignin ein wechselndes Gemenge ausgeschiedener Kolloide aus dem Saftstrome, das aus Oxydationsstoffen von Pentosanen oder Hexosanen besteht und das zum Teile reversibel, zum Teile irreversibel an die Zellulose adsorbiert wäre.

Von den charakteristischen Eigenschaften der Holzsubstanz ist außer ihrer leichteren hydrolytischen Zersetzung die direkte Addierung von Halogenen besonders beachtenswert. Das Lignin charakterisiert sich dadurch als eine ungesättigte Verbindung, deren weitere Kennzeichen die Anwesenheit von Methoxylgruppen ($O \cdot CH_3$) und die geringe Anzahl reaktionsfähiger Hydroxyl(OH)-Gruppen sind.

Nach dieser Anschauung kann man annehmen, daß die Abspaltung der adsorbierten Holzinkrusten beim Kochprozesse primär stattfindet und sekundär dann das Lignin in lösliche Verbindungen überführt wird oder was mir noch wahrscheinlicher erscheint, daß unter teilweisem hydrolytischem Abbau des Lignins lösliche Produkte gebildet werden. Diese chemischen Vorgänge, die noch lange nicht geklärt sind, erscheinen ziemlich kompliziert.

Maßgebend dafür, ob ein Kochverfahren zur Zelluloseherstellung geeignet sei, ist aber nicht nur daß das Lignin aus dem Holze ausgelöst wird, sondern, daß eine Zersetzung z. B. durch Dehydratation oder Oxydation dieser aus dem Lignin gebildeten löslichen Produkte verhindert wird. Verfahren, die nur das erstere erreichten, wie z. B. das Pictet-Verfahren (1882) konnten deshalb sich auch nicht einführen.

Noch weniger erforscht als die Zusammensetzung des Holzes ist die des Strohes. Dem Ligninanteil des Strohes schreiben Croß und Bevan eine ringförmige Zusammensetzung zu, was wahrscheinlich ist, weil man daraus die Vermehrung der Hippursäuremenge im Harne von Tieren nach Stroh und Heufütterung erklären kann. Noch unaufgeklärt ist es, wie Kieselsäure im Stroh gebunden ist oder entsteht. Ein großer Teil der Siliciumverbindung ist wasserlöslich, der Rest ist amorph. Es ist nicht unmöglich, daß Kieselsäure in Strohzellen als leicht lösliche amorphe Modifikation auftritt, aber undenkbar wäre es auch nicht, daß Kieselsäure erst bei Verbrennung des Strohes entstünde und im Stroh eine Siliciumverbindung enthalten wäre, wobei Silicium an Stelle von Kohlenstoff in eine organische Verbindung getreten ist. Naturgemäß ist über die Vorgänge beim Strohkochprozeß noch weniger bekannt, als über die Holzkochprozesse, weil die Zusammensetzung des Strohes noch gar nicht erforscht ist.

Es steht fest, daß die Verunreinigungen der Strohzellulose aus dem Strohe leichter herausgelöst werden als aus dem Holze und aus dem Esparto noch leichter, als aus Stroh. Wahrscheinlich ist, daß dabei nicht eine einheitliche, sondern auch verschiedene Reaktionen statt

finden, doch ist nur das eine sicher, daß diese Reaktionen noch ganz unaufgeklärt sind und keine einheitliche Theorie diesen Vorgang heute aufstellen läßt.

Das Sulfitverfahren wird fast ausschließlich zur Gewinnung von Zellstoff aus Fichten- und Tannenholz, seltener zur Verarbeitung von Aspen, Pappel- und Kiefernholz benützt. Von Raitt sind interessante Versuche mit Bambus, von Nemathy ein Sulfitverfahren für Gewinnung von Strohzellulose veröffentlicht worden, noch andere Pflanzenarten wurden mit Sulfitlösungen behandelt. Die interessantesten Veröffentlichungen über solche Versuche sind in letzter Zeit durch vom Amerikanischen „Department of Agriculture" veranlaßt worden.

Aus theoretischen Gründen scheidet von vornherein das Sulfitverfahren aus für Pflanzenstoffe, die große Mengen von Gerbsäure enthalten, ferner aus praktischen Gründen für solche Pflanzenstoffe, die stark harzhaltig sind. Die Ursache für ersteres ist, daß durch Gerbsäure eine Oxydation der schwefligen Säure unter gleichzeitiger Reduktion der Gerbsäure stattfindet, während die Verarbeitung stark harzhaltiger Hölzer durch Sulfitlaugen deshalb nicht zweckmäßig scheint, weil das Harz nicht so vollständig entfernt wird, um in der Papierfabrik keine Schwierigkeiten mehr zu verursachen. Auch Pflanzenstoffe, die stark grün gefärbt sind durch Chlorophyll, verlieren schwer völlig die grüne Farbe ohne großen Chloraufwand beim nachfolgenden Bleichen, wenn nicht das alkalische Aufschließungsverfahren verwendet worden war.

Wenn die Erfahrungen, die über das Sulfitverfahren heute vorliegen, mit den Vorschriften und Ratschlägen Mitscherlichs in dessen Geheimschriften verglichen werden, ist festzustellen, daß die grundlegende Beobachtung der Wirkung der Sulfitkochlauge bereits bei 106—118° C von Mitscherlich mitgeteilt wurde. Auch die Mitteilung Mitscherlichs, daß es sehr wichtig sei, beim Abgasen im ersten Stadium des Kochprozesses gut aufzupassen und damit vorsichtig zu sein, ist durchaus maßgebend geblieben. Die wichtigste Veränderung außer verschiedenen kleineren Abänderungen ist wohl, daß man die von Mitscherlich als zulässig erachteten Temperaturen, wenn auch nicht überall mit dem Erfolge guten Stoff zu erhalten, längst überschreitet, um den Kochprozeß abzukürzen und daß beim Abkochen außer der Mitscherlichschen Kochprobe, dem Prüfen vom Geruch und der Farbe der Kochlaugen noch allgemein die Titrierung mit Jodlösung der Kochlauge eingeführt und geübt wird.

Heute versteht man es, die Holzzellulose durch Beobachtung der erfahrungsmäßig zweckmäßigsten Führung des Kochverfahrens den Bedürfnissen des Papierfabrikanten anzupassen. Man weiß z. B., daß eine gut bleichfähig abgekochte Zellulose, wenn die Kochtemperatur etwa 120° C. nicht überschreitet, für fettdichte Papiere besonders gut geeignet ist, man kann den Kochprozeß der Verschiedenheiten des Holzes anpassen, kurz man hat die auf Jahrzehnte langer Erfahrung und Beobachtung begründete Empirik des Kochprozesses zur Hilfe, die naturgemäßerweise als die Zellstoffindustrie entstand, noch fehlte. In vielen Fabriken ist an Stelle des indirekten Heizens der Zellulosekocher das direkte Heizen, das Carl Kellner einführte, getreten, obzwar in den letzten Jahren wieder eine ganze Anzahl Betriebe zum indirekten Heizsysteme zurückkehrte, seit es gelungen ist, Kupferheizrohre zu erzeugen, die die Fähigkeit einer sehr guten Wärmeübertragung besitzen, nebst einer ziemlichen Lebensdauer.

Das von Mitscherlich vor dem Kochen geübte Dämpfen des Kochgutes, das schon J. R. Haskell (amer. Patent 63044 vom 19. März 1867) empfahl, wird heute noch vielfach geübt, obzwar gleiche Resultate oder wie manche behaupten, noch bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn man den mit Holz gefüllten Kocher anstatt zu dämpfen vor dem Laugeneinlassen mittels einer Luftpumpe evakuiert, was übrigens auch schon Anfang der 70er Jahre für das Natronverfahren empfohlen wurde von Wrigley, Bruce und Seitz.

Trotzdem der erste Konzessionär Mitscherlichs Wetz schon stehende Kocher verwendete, empfahl Mitscherlich liegende Kocher und diese haben dann auch längere Zeit vorgeherrscht. Heute kommen wegen des handlicheren Füllens und vor allem wegen der rascheren Leerung die stehenden Kocher fast allein noch zur Aufstellung.

Die Formen der Kocher, die in Verwendung stehen, sind sehr verschieden. Der größte Durchmesser eines Zellulosekochers, der mir bekannt, beträgt 5500 mm licht. Die größte Höhe eines stehenden Zellulosekochers fand ich bei Kirchner mit 16 Meter 30 cm, während ich in Amerika Kocher bis 56 englische Fuß gleich 16,8 m Höhe selbst gesehen habe.

Die Sturzkocher von Behrens um 180° drehbar zwecks leichter Entleerung haben sich nicht eingeführt, die verschiedenen Systeme liegender Kocher, fest und rotierend, sind heute in den neueren Betrieben fast ohne Ausnahme dem stehenden Kocher gewichen.

Der Fassungsraum des größten Kochers übersteigt 350 cbm, ist also das Mehrfache des Rauminhaltes, den die Kochgefäße der ersten Konzessionäre Mitscherlichs mit 60, 80 und 120 cbm hatten.

Wenn man die Steigerung des Kocherinhaltes berücksichtigt, und berechnet, daß die gesamte Kochzeit einschließlich der Nebenarbeiten auf etwa ein Drittel der Mitscherlichschen Arbeitsdauer eingeschränkt worden ist, hat man die Erklärung, weshalb aus den kleinen einige Zentner täglich erzeugenden Zellulosefabriken Großbetriebe entstehen konnten mit einer Tagesleistung von mehreren Hundert Tonnen.

Daß die Sulfitfabriken solche Tageserzeugungen erzielen können, dazu war es nötig, daß die Hilfsarbeiten auf ein Zeitminimum eingeschränkt werden. Die rasche Bedienung der Kocher, das Kocherfüllen aus darüber gelagerten Holzsilos, das automatische Kocherentleeren durch Ausblasen des Stoffes, wie es in Skandinavien erprobt und von Carl Kellner, aber auch vor ihm schon in den 50er Jahren in der Natronzellulosefabrikation empfohlen war, oder das Stoffentleeren durch Ausschwemmen wie es in neuerer Zeit immer häufiger gemacht wird, und auch das Vermeiden von Stillständen ermöglichen jetzt die intensive und ununterbrochene Arbeit der Zellstoffabriken. Besonders wichtig ist es, daß im modernen Zellulosebetriebe große Stillstände selten sind und auch nur meist durch Fälle höherer Gewalt entstehen.

Die früheren häufigen kleineren Stillstände in den Kochereien wegen schlechter Armaturen sind seit allgemeiner Einführung von säurebeständigen Phosphorbronze-Armaturen vermieden. Die großen Stillstände wegen undichter Kocher kommen heute nur mehr selten vor. In gut beaufsichtigten Kochern sind Undichtheiten, die den Eisenmantel durchfressen, fast ausgeschlossen. Die von Mitscherlich empfohlene Ausbleiung ist verbessert und vervollkommnet worden, doch hat viel mehr zur Vermeidung der Ausfressungen die Verwendung z. T. guter Zemente, z. T. von Bleiglätte und Glyzerin zum Ausfugen beigetragen. Auch ohne Bleihemd halten die Kocher, wenn mit einer dichten Zementschichte das säurefeste Mauerwerk mit dem Eisenmantel verbunden. Wer Glyzerin und Bleiglätte zuerst zum Fugen verwendete, ist nicht genau festzustellen. Hingegen scheint es nach bisherigen Feststellungen, daß die Zementauskleidung ohne Bleimantel aus Amerika stammt, weil Griffin und Little angeben, daß G. F. Russell schon 1885 seine erfolgreichen Versuche mit diesem Kocherschutze begonnen

Die Salomon-Brüngger-Kocher ohne Ausbleiung mit Dampfmantel und mitbetriebenen Schutzkrusten haben sich nicht behauptet und die in Amerika von Schenck empfohlenen Bronzekocher (88% Zinn und 92% Kupfer) sind ganz verschwunden.

Die Schwierigkeiten der Laugenerzeugung sind heute beseitigt und der Wunsch möglichst rasch — d. h. mit viel freier Säure — kochen zu können, kann auch erfüllt werden, wenn das Prinzip bei Konstruktion einer der vielen Laugensysteme beachtet wird „gute Kühlung der Gase bei großen Absorptionsflächen", was meist durch Tropfenbildung, manchmal auch durch Zerstäuben der Flüssigkeit ziemlich häufig aber mittels Durchleiten großer Gasmengen durch verhältnismäßig kleine Flüssigkeitsmengen erreicht wird.

Die Nebenarbeiten des Zellstoffbetriebs Holzaufbereitung, Zerfasern und Sortieren, Bleichen und Trocknen des Stoffes haben auch die nötigen Fortschritte gemacht, um die Entwicklungsfähigkeit der Anlage nicht zu behindern. Von dieser Entwicklung der Nebenbetriebe hat den älteren Schwester, der Sulfitindustrie, die Natronzellulosefabrikation ziemlich noch Vorteil gehabt, ebenso wie andere Verbesserungen des Sulfitverfahrens, wenn auch [illegible] durch Anderung des Betriebs des konkurrierenden Natronverfahrens, auf die Entwicklung einwirkten.

Die ersten Natronzellstofffabriken, die Holz verarbeiteten, kamen in Amerika in Betrieb. Chr. Wetted, Hugh Burgess, der 1853 das Verfahren patentierten, führten dieses einige Jahre später schon in einer pennsylvanischen Fabrik ein. Es kamen stehende Kocher zur Anwendung, wobei Aetznatronlösung von 12° Bé 6 Stunden lang bei etwa 4½ Atmosphären auf das Holz einwirkte und der fertiggekochte Stoff abgeblasen wurde. J. B. Houghton benützte liegende Kocher, in die Siebwagen eingeschoben werden, heizte indirekt, wobei Heizschlangen mit überhitztem Wasser verwendet wurden und das Wasser außerhalb des Kochers erwärmt wurde. Die Natronlaugen hatten 6—7° Bé, der Kochdruck betrug 10—12 Atm. W. Len und die erste deutsche Fabrik von M. Dresel arbeiteten ähnlich wie Houghton, es waren die Kochkessel mittels direkten Feuers erwärmt. Die bestehenden deutschen Natronfabriken arbeiten zum Teile noch heute mit ähnlichen Kochern.

G. Sinclair benützte dann stehende doppelwandige Kocher, wobei innen gelochte Boden und Deckel vorhanden waren, während der äußere Kocher direkt mittels Feuer erhitzt wurde. Nach einer anderen Bauart, die auch heute von Espartofabriken benützt wird, führt man unter den gelochten inneren Boden des Kochers den Koch-Dampf ein.

Das System von Alb. Ungerer (1871), der mehrere Kocher miteinander benützte und sein auf dem Laugenstromprinzip beruhendes Diffusionsverfahren, haben sich weiter nicht eingeführt. Heute sind in den neueren modernen Natronfabriken die stehenden um ihre kurze Axe rotierenden Sturzkocher am häufigsten. Diese werden fast ausschließlich geschweißt aus einem Stücke erzeugt. Der größte geschweißte Kocher, den die bedeutendste Spezialfabrik von Piedboeuf mit Rücksicht auf Transportverhältnisse bisher erzeugen konnte, hat 45 cbm Fassungsraum. In den Strohzellstoffabriken haben sich aber auch die Kugelkocher gehalten während die Espartofabriken meist Sinclair-Kocher benützen.

Beim Sulfitverfahren verursachen die Ablaugen Schwierigkeiten, weil eine Regenerierung der darin enthaltenen und nutzbar zu machenden Stoffe durch Eindampfen nicht lohnt. Bei den Natronzellulosefabriken war die Wiedergewinnung der Natronsalze ein wichtiges Erfordernis der Lebensfähigkeit des Verfahrens, weil die Natronsalze viel kostspieliger sind als die Bisulfitlauge. Man führte deshalb die Bell-Dunlop'schen (später nach Shank benannten) Auslaugeapparate, die Laugenpumpen, Wascher, die von Rothert (1863) eingeführten Diffuseure zum Auswaschen des Zellstoffes, zuweilen auch zum Eindampfen der Ab- und Waschlaugen Flammöfen nach Leblanc, R. Porrion'sche Öfen und auch die dann Verbesserung anzusehende Scheibenverdampfer von Bederlein, ferner die (1884) Elliott und Russell zuerst patentierten Soda-Drehöfen und verschiedene Kombinationen dieser und der Sodaschmelzöfen sowie nach von Ungerer Einspritz- und Rieseltürme sowie Vakuumverdampfapparate (zuerst benützte 1812 Howard Vakuum zum Verkochen des Zuckersaftes, 1850 wurde der erste Verdampfapparat für Zuckerlösungen von Tischbein gebaut, 1881 hat dann Rillieux Vakuumapparate für Konzentrierung von Natronlaugen verwendet) eingeführt. (Schluß folgt.)

Ueber ein Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Nitrozellulose.

Von Dr. Th. Chandelon.

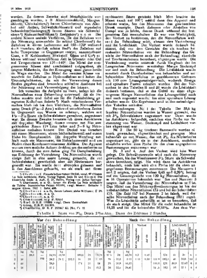
Von allen Industrien, welche Kollodium verarbeiten, hat die Herstellung der künstlichen Seide die ausgedehnteste Entwicklung erlebt. Diese Industrie verbraucht sehr große Mengen Aether und Alkohol, die sich wie folgt berechnen lassen: die tägliche Erzeugung von 1000 kg Kunstseide erfordert die Herstellung von 1500 kg Nitrozellulose und 7500—8334 l Lösungsmittel aus 2 Raumteilen Alkohol und 3 Raumteilen Aether [1].

Es ist daher eines der ersten Bestreben der Fabrikanten und Erfinder gewesen, den Verbrauch an Alkohol und Aether möglichst einzuschränken, indem man entweder ihre Menge beschränkte oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Löslichkeit der Nitrozellulose erhöhte, oder indem man den gebrauchten Aether-Alkohol wiedergewann.

Ich werde mich heute nur mit dem ersten dieser Mittel beschäftigen. Die bisher angegebenen Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit der Nitrozellulose und zur Erzielung konzentrierter Kollodiums lassen sich in zwei Klassen einteilen. Die erste Klasse betrifft Verfahren, bei denen gewisse Stoffe dem Kollodium während der Herstellung oder dem Lösungsmittel zugesetzt

---

[1] Die besonders für die Herstellung künstlicher Seide geeignete Nitrozellulose besitzt ⅔ ihres Gewichtes an Seide und löst sich im Verhältnis von 16—20 kg trocken gewogener Nitrozellulose in 100 l Lösungsmittel. Wird sie unter besonderen Nitrierungsbedingungen (Zusammensetzung des Säuregemisches, Dauer, Temperatur) hergestellt und nach von besonderen Verfahren mit nachträglichen Zusätzen, die man vorgeschlagen hat, abgesehen, so ist diese Nitrozellulose zur Zeit die, welche die größte Löslichkeit aufweist. Man muß natürlich dem Wort „Löslichkeit" die Bedeutung geben, die es haben muß und damit nur die größte Gewichtsmenge Nitrozellulose bezeichnen, die sich in 100 Raumteilen Lösungsmittel lösen kann. Lunge [illegible] dem Wort „Löslichkeit" eine ganz andere Bedeutung (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Seite 481 u. ff. und 1906, Seite 2051 u. ff.). Für ihn bedeutet eine Löslichkeit von 85% nicht, daß 85 g Nitrozellulose sich in 100 ccm Alkohol-Aether lösen, sondern, daß die untersuchte Nitrozellulose in 100 Teilen 85 Teile Lösliches und 15 Teile Unlösliches enthält. Die Löslichkeit nach Lunge ist also der Prozentgehalt an Löslichem. Diese Meinungsverschiedenheit muß man vermeiden. Zwei gewisse Nitrozellulosen, die nach Lunge zu 100% löslich sind, lösen sich in sehr verschiedenen Mengen in einem gleichen Volumen Lösungsmittel; manche lösen sich höchstens zu 5 g und andere zu 25 g in 100 ccm Lösungsmittel.



werden. Zu diesem Zwecke sind Metallchloride vorgeschlagen worden, z. B. Aluminiumchlorid, Manganchlorür, Chlorkalzium,[1]) ferner Chlorderivate von Alkohol und Aether, Schwefelkohlenstoff und organische Schwefelverbindungen,[2]) ferner Säuren wie Schwefelsäure,[3]) Rizinusölsulfosäure,[4]) Essigsäure[5]) u. s. w. Die andere Klasse umfaßt Verfahren, die die Zellulose vor der Nitrierung umwandeln. So erhitzt Chardonnet[6]) die Zellulose in einem Luftstrom auf 150—170° während 4—8 Stunden; ähnlich erhitzt Beil[7]) die Zellulose auf hohe Temperatur in Gegenwart inerter, sauerstofffreier Gase, z. B. Kohlensäure, Stickstoff. Glenn und Co.[8]) erhitzen während verschiedener Zeit in Glyzerin oder Oel auf Temperaturen von 120—140°. Die Mittel der erstgenannten Klasse sind anscheinend aufgegeben, da sie zeigten Mißstände, die der Erzeugung eines guten Seide im Wege standen. Die Mittel der zweiten Klasse verwandeln die Zellulose in Hydrozellulosen und haben die Unzuträglichkeiten, die mit der Verwendung dieses Stoffes gegeben sind: besonders schlechte Ausbeute bei der Nitrierung und Verunreinigung der Säuren.

Ich versuchte die Aufgabe zu lösen, indem ich die Nitrozellulose einer Behandlung unterwarf, die sie löslicher machte und dabei ein für die Fadenbildung geeignetes Kollodium lieferte.[9]) Nach verschiedenen Versuchen blieb ich bei dem Verfahren, die Nitrozellulose unter Druck (1½—3 Atm.) während verschiedener Zeiten in Gegenwart von Wasser zu erhitzen, welches mit 1½—3% Säure als Schwefelsäure gerechnet, angesäuert war. Zu diesem Zwecke benutzte ich einen Autoklaven mit doppelter Wandung, dessen innerer mit Blei ausgekleideter Raum 119 Liter faßte und 7—8 kg Nitrozellulose enthalten konnte. Der Deckel war versehen mit einem Manometer, einem Sicherheitsventil und einem Hahn für Dampfauslaß. Die doppelte Wandung enthielt auch ein Manometer, ein Sicherheitsventil und am Boden einen Kondenswasserableiter. Der Apparat war um zwei seitliche Achsen drehbar, um ihn entleeren zu können, durch die eine Achse ging die Dampfleitung zur Erhitzung der Vorrichtung. Die Nitrozellulose wurde einige Zeit in eine saure Lösung getaucht, die mit Schwefelsäure, gewöhnlich aber mit Nitriersäure hergestellt war. Sie wurde dann abtropfen gelassen und in den Autoklaven gebracht, wo sie stark mit dieser verdünnten Säure getränkt blieb. Man brachte die Masse rasch auf 100°, schloß dann den Apparat und erhitzte weiter, bis das Manometer den gewünschten Druck anzeigte. Durch Zulassen oder Abstellen von Dampf war es leicht, diesen Druck während der festgesetzten Zeit innezuhalten. Es war von Wichtigkeit, den Verlust zu bestimmen, den die Nitrozellulose während der Behandlung erlitt, ebenso ihre Veränderung und die Löslichkeit. Der Verlust wurde dadurch bestimmt, daß von dem Gewichte der als trocken berechneten Nitrozellulose vor der Behandlung das Gewicht der Nitrozellulose nach der Behandlung, ebenfalls auf Trockensubstanz berechnet, abgezogen wurde. Die Veränderung wurde ermittelt durch Vergleich der im Lungeschen Nitrometer ermittelten Menge Stickoxyd vor und nach der Behandlung. Die Löslichkeit wurde ermittelt durch Durcharbeiten von behandelter und unbehandelter Nitrozellulose in geschlossenen Gefäßen mit 100 ccm Lösungsmittelgewicht, wodurch flüssige und spinnbare Pasten erhalten wurden. Bei den Versuchen in den Tabellen II und III wurde die Löslichkeit dadurch bestimmt, daß in das Gefäß zu einer abgewogenen Menge Nitrozellulose das Lösungsmittel nach und nach zugesetzt wurde, bis eine spinnbare Lösung erhalten wurde. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen enthalten.

Bemerkungen. Nr. 1 der Tabelle. Die 58,6 kg feuchter Nitrozellulose wurden in Wasser getaucht, das mit 3% Schwefelsäure angesäuert war. Dann wurde im Autoklaven behandelt, nachdem eine Probe zur Bestimmung von Wasser, Stickoxyd und Löslichkeit vorher abgetrennt war.

Nr. 2. Die 50 kg trockner Baumwolle wurden nitriert, gewaschen, abgeschleudert und gewogen. Man behandelt sie mit Wasser, das mit 3% des Nitrierbades angesäuert ist, gibt sie in den Autoklaven, nachdem ebenfalls vorher eine Probe für die oben angegebenen Bestimmungen entnommen war.

Nr. 3 und 4. Auf den Verlust wird kein Wert gelegt. Die Schießbaumwolle wird nach der Nitrierung gewaschen, bis das Waschwasser 3% Säure als Schwefelsäure berechnet, zeigt. Sie wird dann im Autoklaven behandelt, auch hier wird eine Probe für die oben angegebenen Bestimmungen entnommen. Die Nummern 1 und 2 zeigten, daß die Verluste 0,45 und 0,20% betrug auf ein Gesamtgewicht von 120 kg Nitrozellulose, die in 16 Operationen behandelt war. Sie und Nummer 3 zeigen, daß die Veränderung der Nitrozellulose unmerklich ist. Das Mittel aus den Stickoxydbestimmungen ist bei der unbehandelten Nitrozellulose 173 und bei der behandelten 179. Die Zahl 117 bei Nummer 2 ist falsch, weil die selbe Nitrozellulose nach der Behandlung 182,1 ergab. Was die Löslichkeit anbetrifft, so ist zu bemerken, daß sie stark steigt. Das Mittel für die nicht behandelte ist 18,25 und für die behandelten 26,80%. Aus dem Ver-

[1]) Chardonnet, Französisches Patent 231230, vergl. Wittmann La Soie artificielle, Paris, Verlag Tignol, Seite 24 und Süvern Die künstliche Seide 3. Aufl., S. 23, Berlin, Verlag von Julius Springer.
[2]) Chardonnet, a. a. O., ferner die Firma La Soie artificielle de Tubize, französisches Patent 331590, vergl. Masson, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, I, Seite 488.
[3]) Chardonnet, a. a. O., ferner Lehner, siehe Wittmann, S. 28.
[4]) Chardonnet, a. a. O.
[5]) Chardonnet, a. a. O.
[6]) Chardonnet, Engl. P. 9711.
[7]) Beil, D. R. P. 191805, vergl. Chem. Zentralblatt.
[8]) Glenn, D. R. P. 211305.
[9]) Chardonnet, D. R. P. 255867, Kl. 29c, Gr. 11.

Tabelle I. Säure von 3%. Druck 2⅓ Atm. Dauer des Erhitzens 2 Stunden.

Ordnungsnummer	Vor der Behandlung: Gewicht der zur Nitrierung verwendeten Baumwolle	Gewicht der feuchten Nitrozellulose	Gewicht	% Wasser	Gewicht der trockenen Nitrozellulose	Asche	Stickoxyd	Löslichkeit		Nach der Behandlung: Gewicht	% Wasser	Gewicht der trockenen Nitrozellulose	Verlust: auf die angewandte Menge	Verlust: auf 100	Asche	Stickoxyd	Löslichkeit		Zahl der Chargen	Bemerkungen
	kg	kg	kg		kg					kg		kg								
1	—	58,6	—	24,95	43,98		180,6	25	18,76	57,5	26	43,78	0,2	0,45		176	40	30	6	1
2	50		198	24,2	74,1	193,2	16	20	1,65	96	20,5	5,05	0,15	0,20	151,9	182,1	40	30,8	10	2
3	40			28,0			174	25	19	78	20,8	60,27			160,6	176	35,8	27,63	6	3
4	30			27,2				20	18,2	38	22,6	29,41			50,5	182	35	27,1	4	4

hältnis $\frac{18,25}{28,88} = 0,6319$ ergibt sich, daß, wenn ein Gewicht p von nicht behandelter Nitrozellulose a Lösungsmittel erfordert, p behandelter Nitrozellulose $a \times 0,6319$ erfordert.

Es war ferner interessant zu sehen, ob die Herabsetzung des Druckes und der Dauer des Erhitzens bei gleichbleibender Acidität die Löslichkeit stark herabsetzen konnte.

Tabelle II.

Druck 2,2 Atm. Dauer des Erhitzens verschieden. Acidität 2%.

Versuchsnummer	Trockene Nitrozellulose	Behandelte Nitrozellulose	Gehalt % Wasser	Gewicht der trockenen Nitrozellulose	Dauer des Erhitzens	Stickstoffgehalt	Löslichkeit: a. lösliche	Löslichkeit: b. unlösliche	Ausbeute	Bemerkungen
	kg	kg		kg	St.					
I	8	9,8	10,8	7,71	1,20	181	25,1	28,5	101,2	Die Nitrozellulose zeigte vor der Behandlung 184 NO.
II	8	9,9	20,4	7,80	1,20	183	33,7	26	112,6	
III	8	9,8	19,6	7,90	1,20	180	32,8	26,1	108	

Die Löslichkeit ist nicht wesentlich geringer als in der vorigen Tabelle. Das Mittel ist 26,97 gegen 18,25 für die nicht behandelte Nitrozellulose nach Tabelle I. Der Faktor wird $\frac{18,25}{26,97} = 0,6766$. Vergleicht man die Zahlen dieser Tabelle unter einander, so sieht man, daß man die Erhitzungsdauer auf 1,20 Stunden herabsetzen kann, ohne daß die Löslichkeit sich ändert. Daraus folgt, daß die Unterschiede zwischen diesen Löslichkeiten und der der Tabelle I auf dem niedrigen Druck beruhen müssen, der hier 2,2 Atm. betrug statt dort 2,5.

Es war ferner von Interesse, den Einfluß eines geringeren Aciditätsgrades bei konstant bleibendem Druck und konstant bleibender Versuchsdauer kennen zu lernen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III.

Druck 2,2 Atm. Dauer des Erhitzens 1 Stunde, 30. Acidität wechselnd.

Versuchsnummer	Trockene Nitrozellulose	Behandelte Nitrozellulose	Gehalt % Wasser	Gewicht der trockenen Nitrozellulose	% Säure	Stickstoffgehalt	Löslichkeit: a. lösliche	Löslichkeit: b. unlösliche	Ausbeute	Bemerkungen
	kg	kg	%	kg			kg			
I	5	10,1	22,1	7,87	2,0	188	31,0	24,85	157,4	Die Nitrozellulose zeigte vor der Behandlung 188,3 NO.
II	5	10,4	25,5	7,89	2,0	188	31,6	23,54	158	
III	5	10,2	20,2	7,83	1,0	190,1	30,0	23,04	165,6	

Die Löslichkeit sinkt hier mit der Acidität. Die Faktoren wären hier: $\frac{18,25}{24,85} = 0,7344$, $\frac{18,25}{23,54} = 0,7753$, $\frac{18,25}{23,04} = 0,7921$, wenn man immer nach Tabelle I die Zahl 18,25 für die Löslichkeit der nicht behandelten Nitrozellulose nimmt.

Ich habe außerdem versucht, das Verfahren auf die Nitrozellulose anzuwenden, die zur Herstellung rauchlosen Pulvers dient. Bei dieser Nitrozellulose, die wegen ihrer geringen Löslichkeit kein Interesse für die Herstellung künstlicher Seide hat, war es überflüssig, die Löslichkeit wie oben angegeben zu bestimmen, es wurde nur die Viskosität im Cochiusschen Viskosimeter gemessen.

Die Nitrozellulose, die ich anwendete, war fast vollständig löslich in dem Gemisch aus 1 Raumteil Alkohol und 2 Raumteilen Aether. Bei der Untersuchung auf Löslichkeit nach dem Verfahren von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, Seite 483 u. ff.), d. h. bei der Bestimmung des Prozentgehaltes an Löslichem ergaben sich 99,35% lösliche Nitrozellulose. Sie war aber wenig löslich insofern, als sie sich zu höchstens 5 g in 100 ccm des Lösungsmittelgemisches löste. Aus drei auf einander folgenden Versuchen erhielt ich 30,776 kg gewaschene und getrocknete Nitrozellulose mit 27,5% Feuchtigkeit, die also 22,312 kg trockner Nitrozellulose entsprachen. Die Behandlung im Autoklaven geschah bei einem Drucke von 2 Atmosphären $1^1/_2$ Stunde mit Wasser, welches 1,5% Schwefelsäure enthielt. Nach der Behandlung betrug das Gewicht der Nitrozellulose 22,30 kg, der Verlust war mithin 0,009 oder 0,043%. Die Stickoxydbestimmung ergab vor der Behandlung 189,9 ccm als Mittel von zwei Versuchen, nach der Behandlung 190,2 als Mittel aus zwei Versuchen. 12 g der behandelten und der unbehandelten Nitrozellulose wurden in 200 ccm Aether-Alkohol gelöst. Von diesen Lösungen zeigte die, welche aus der nicht vorbehandelten Nitrozellulose bereitet war, große Viskosität, die andere war sehr flüssig. Im Cochiusschen Viskosimeter mit einer Luftblase von 3 ccm bei 18° C ergab die Lösung der nicht behandelten Nitrozellulose 421,5 Sekunden als Mittel aus drei Versuchen, die andere 8,47 Sekunden. Eine Lösung der nicht behandelten Nitrozellulose von 12 g in 300 ccm Aether-Alkohol, eine 3,33%ige Lösung also, ergab mit einer Luftblase von 1,5 ccm bei 18° C 40,55 Sekunden als Mittel aus 6 Versuchen, während eine Lösung von 24 g behandelter Nitrozellulose in 300 ccm Lösungsmittel, d. h. eine 8%ige Lösung unter denselben Bedingungen als Mittel von 6 Versuchen die Zahl 43,4 Sekunden ergab. Der Unterschied in den Konzentration war sehr groß und trotzdem war der Unterschied in der Viskosität nicht sehr erheblich. Dieser Versuch beweist auch hier wieder, daß die Löslichkeit der Nitrozellulose beträchtlich erhöht wird, daß die Veränderung der Nitrozellulose gleich Null und der Verlust unwesentlich ist.

Ist die löslich gewordene Nitrozellulose geeignet zur Herstellung künstlicher Seide? Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Paste, die mit der Nitrozellulose der Tabellen II und III erhalten wurde, filtriert und in einer kleinen Versuchsanlage versponnen. Die erhaltene Seide wurde denitriert, gewaschen, getrocknet aber nicht gezwirnt. Sie wurde auf dem Serimeter von Dr. Gillet, Professor an der höheren Textilschule in Verviers, untersucht und verglichen mit Chardonnetseide des Handels. Die Ergebnisse waren folgende:

	Festigkeit	Elastizität
Seide des Handels	189	15,3
	(Mittel aus 6 Versuchen)	
Seide aus behandelter Nitrozellulose:	218,7	16,4
	(Mittel aus 4 Versuchen)	
	235	15,17
	(Mittel aus 6 Versuchen).	

Welcher Art ist die Veränderung, die die Nitrozellulose im Laufe der Behandlung erfährt?

a) Ist es eine chemische Veränderung? Eine chemische Veränderung könnte bestehen in einer Hydratisierung einer Dehydratisierung oder einer Denitrierung. Im ersten Falle würde eine Vergrößerung des Moleküls und damit eine Verringerung des Stickstoffgehalts eintreten, im zweiten Falle würde das Molekül kleiner werden und damit der Stickstoffgehalt wachsen, im dritten Falle müßte der Stickstoffgehalt fallen. Eine Prüfung der Ergebnisse der Tabellen zeigt, daß die Bestimmung des Stickoxydgehaltes keinen der drei Schlüsse zuläßt. In der Tat ist das Mittel



	bei nicht behandelter	bei behandelter Nitrozellulose	Differenz
nach Tabelle I	174,5	179	+ 4,5
„ „ II	184	183	— 1
„ „ III	188,3	188,7	+ 0,4
Nitrozellulose für rauchloses Pulver	189,9	190,2	+ 0,3

Diese Unterschiede können auf Versuchs- und Beobachtungsfehlern beruhen. Der einzige bemerkbare Unterschied ist der bei Tabelle I mit + 4,5. Bei dieser Zahl ist aber eine sicher unrichtige Zahl mit in Rechnung gestellt worden: 167 für die nicht behandelte Nitrozellulose gegen 182,1 für die behandelte, siehe Nr. 2 der Tabelle I. Man kann hiernach schließen, daß die Nitrozellulose keine chemische Veränderung erleidet.

b) Ist die Veränderung physikalischer Natur? Hat nicht die Größe der Micellen abgenommen? Das ist schwierig zu beantworten und ich habe Versuche in dieser Richtung nicht gemacht. Aber diese Annahme erscheint mir plausibel.

In jedem Falle findet eine Veränderung statt, die nicht von Dauer ist. Bei einigen Proben habe ich feststellen können, daß sie von ihrer erworbenen Löslichkeit nach Verlauf mehrerer Wochen nichts verloren hatten, daß sie aber diese erworbene Löslichkeit nach einjährigem Stehen in feuchtem Zustande in geschlossenen Gefäßen in der Dunkelheit vollständig verloren hatten. Die Löslichkeit war dann wieder dieselbe wie bei der Nitrozellulose, von der ausgegangen war. Praktische Bedeutung hat aber diese Beobachtung nicht, weil die Nitrozellulose sofort nach ihrer Herstellung verarbeitet wird.

Noch einige Fragen von praktischem Interesse. Zunächst die Antwort auf zwei Einwürfe, die gemacht werden könnten: 1. Ist das Verfahren nicht explosionsgefährlich? Sicherlich würde saure, trockne oder nur wenig feuchte Nitrozellulose, die im Autoklaven unter einem Drucke von 1,5—3 Atmosphären erhitzt würde, explodieren. Hier liegen aber die Verhältnisse insofern anders, als jede Nitrozellulosefaser von Wasser umgeben ist, die Explosion ist daher ausgeschlossen. Berthelot erklärt die spontane Explosion von Nitrozellulose folgendermaßen: Die an einem Punkte beginnende spontane Zersetzung wird unter dem Einflusse der Temperaturerhöhung, die sie bedingt, schneller. Die Temperatur steigert sich allmählich bis zum Entflammungspunkte 172° und es entsteht die allgemeine Explosion (Berthelot, La force des matières explosives, 3. Auflage, Band I, Seite 81 und Band II, Seite 230). Würde im vorliegenden Falle an einem Orte eine Zersetzung eintreten, so würde die entwickelte Hitze durch das an allen Punkten vorhandene Wasser sofort aufgenommen werden und es wäre unmöglich, daß die Zersetzungstemperatur von 172° erreicht wird. Ich habe 37 Versuche, jeden mit 7—7,5 kg gemacht, ohne daß sich jemals die geringsten Spuren einer Zersetzung bemerkbar gemacht hätten. 2. Besteht bei der Entfernung von Nitriersäure zum Ansäuern des Bades nicht die Gefahr, daß das Blei des Autoklaven rasch angegriffen wird und Blei in die Nitrozellulose übergeht? Im Nitrierbade herrscht die Schwefelsäure vor, es sind vorhanden 14—16% Salpetersäure gegenüber 66—68% Schwefelsäure. Unter diesen Verhältnissen würde die geringe Menge Bleinitrat, die sich bilden könnte, sofort als Bleisulfat gefällt werden, welches sich auf der Wand des Autoklaven niederschlagen und ein Angreifen verhindern würde. Tatsächlich habe ich nie die geringste Spur Blei weder in der von der Nitrozellulose abgeschiedenen Flüssigkeit, noch in der Nitrozellulose selbst festgestellt. S.

Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1912.

Von Regierungsrat Dr. K. Süvern (Fortsetzung.)

Es wäre interessant, zu erfahren, wie die mit solchen Kupferlösungen hergestellten Zelluloselösungen beim Spinnen sich gegenüber anderen verhalten, die ohne Oxydationsmittel hergestellt worden sind und ob die Produkte in beiden Fällen erheblich voneinander abweichen. Ein neues Mittel zur Herstellung von Zelluloselösungen fand W. Traube in den aliphatischen Diaminen, z. B. dem Aethylendiamin, die ein hohes Lösungsvermögen für Kupferhydroxyd besitzen. Diese Basen unterscheiden sich vom Ammoniak und von den zur Herstellung von Kupferlösungen ebenfalls bereits benutzten primären aliphatischen Aminen dadurch, daß auch in verdünnten, z. B. fünfprozentigen Aethylendiaminlösungen 1 Molekulargewicht Kupferhydroxyd von nur 2 Molekulargewichten Aethylendiamin in Lösung gebracht wird, während von Ammoniak und primären Aminen sehr viele Molekulargewichte erforderlich sind. Zur Auflösung der Zellulose braucht ferner der Prozentgehalt der Kupferhydroxyd-Aethylendiaminlösung nur ein sehr geringer zu sein, während bei der Schweizerschen Lösung der Prozentgehalt an Ammoniak hoch sein muß. Das erfordert dann bei der Fällung auch einen niedrigeren Verbrauch an Säure, was für die gefällten Produkte von Vorteil ist (D. R. P. 245575 Kl. 29b vom 10. 1. 1911). Die Auflösung der Zellulose erfolgt nach einem weiteren Patente desselben Erfinders besser, wenn der Alkylendiaminlösung noch einige Prozente Ammoniak zugesetzt werden, die als solche an und für sich noch nicht im Stande sind, bei Gegenwart von Kupferhydroxydzellulose in nennenswertem Betrage zu lösen (D. R. P. 252661 vom 5. VIII. 1911, Zusatz zu obigem). Ob diese Zelluloselösungen auch durch Alkali fällbar sind, ist in den genannten Veröffentlichungen nicht gesagt. Zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen verfährt H. Bernstein in Philadelphia so, daß er Ammoniakwasser, welches Melasse enthält, in einen mit metallischem Kupfer beschickten Behälter bringt und Preßluft oder ein freien Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch aufsteigen läßt. Man erhält so in etwa 6—8 Stunden eine Kupferoxydammoniaklösung von 5% und mehr Kupfergehalt, mit der man bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 8% Zellulose lösen kann. Die Lösungen sind beständig und haben große Spinnfähigkeit. Die Melasse, die wegen ihres Gehaltes an das Kristallisieren verhindernden Zuckerarten und Kalisalzen benutzt wird, hat vor anderen bei der Herstellung von Kupferlösungen bereits benutzten Stoffen wie Glyzerin, Rohr- oder Traubenzucker, Dextrin und Gummiarabicum Vorteile, die in der Patentschrift unter Mitteilung von Vergleichsversuchen dargelegt sind. (D. R. P. 248303 Kl. 29b vom 15. VII. 1910.) Ebenfalls auf die Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden bezieht sich ein der Firma E. de Haën, chemische Fabrik „List“ in Seelze bei Hannover erteiltes Patent, nach welchem der Kupferoxydammoniakmischung vor oder nach dem Eintragen der Zellulose ein Auszug aus strohigen Pflanzenteilen zugesetzt wird. Strohige Abfallteile werden z. B. mit Aetznatron extrahiert und der erhaltene Aetznatronpflanzenextrakt wird mit zur Bereitung des Kupferoxydammoniaks verwendet. Die erhaltenen Lösungen sind mit oder ohne Zellulose wochen-

lang selbst im Sommer auch in geheizten Räumen haltbar und zeigen nach dieser Zeit dasselbe Verhalten wie frisch hergestellte Lösungen. Die aus diesen Lösungen hergestellten Fäden zeigen einen starken Seidenglanz und hohe Elastizität. Die Lösungen können durch jedes für Kupferoxydammoniakzellulose übliche Fällmittel gefällt werden (D. R. P. 251 244 Kl. 29b vom 24. VI. 1911). Ferner ist bei den im Berichtsjahre erschienenen neuen Vorschriften zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen noch die von der französischen Gesellschaft La Soie artificielle du Nord angegebene zu erwähnen, nach welcher aus Kupfersulfat, Wasser und Ammoniak eine Mischung hergestellt wird, der Zellulose und danach eine Aetznatronlösung zugesetzt wird. Der zuletzt erfolgende Zusatz des Aetznatrons wird als wesentlich bezeichnet (französisches Patent 437815). Die von E. de Haen empfohlene Verwendung von Aetzkali zur Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung macht das bei der analogen Verwendung von Aetznatron nötige Abkühlen zur Abscheidung des Natriumsulfats überflüssig. Unter den bei der Herstellung der Lösung innegehaltenen Bedingungen scheidet sich das Kaliumsulfat bereits bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen ab; diese Abscheidung soll durch das vorhandene freie Ammoniak unterstützt werden (französ. Patent 436 958).

Neuerungen an Fällbädern für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen beziehen sich, soweit sie im Berichtsjahre bekannt geworden sind, durchweg auf alkalische Bäder. Bereits 1910 bezeichnete es Bryl als Vorteil des Verspinnens in alkalischen Medien, daß Alkalien ein weniger stark abgebautes Produkt als Säuren fällen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1910 Seite 987). Als vorteilhaft für das Fällen von Gebilden aus Kupferoxydammoniakzellulose erkannte R. Pawlikowski in Görlitz das Alkalialuminat. Die in bekannter Weise mit alkalischen Fällbädern gefällten Fäden müssen vor dem Entkupfern vollständig von den Fällbadalkalien befreit sein, weil sonst die entkupfernde Säure durch das Alkali im Faden neutralisiert. Hierdurch wird die Fadenfestigkeit stark beeinträchtigt. Man muß also die Kunstfäden nach dem Fällen lange und ausgiebig mit viel Wasser behandeln. Dieses zeitraubende und viel Wasser erfordernde Waschen kann nach einem älteren Verfahren durch Zusatz von Magnesium- oder Aluminiumsulfat abgekürzt werden. Wendet man nun als Fällflüssigkeit eine wässerige Alkalialuminatlösung mit oder ohne Zusatz von freiem Alkalihydroxyd an, so ist nur ein sehr kurzes Abspülen der Kunstseide mit wenig Wasser erforderlich, bis man mit dem Entkupfern durch Säure beginnen kann. Der große Waschwasserbedarf und das vorherige Waschen mit Magnesiumsulfat werden also entbehrlich. Dadurch werden erhebliche Vereinfachungen im Betriebe erzielt. Die Alkalialuminatlösung wird vorteilhaft beim Spinnen erhitzt (D. R. P. 248 172 Kl. 29b vom 2. X. 1910). Ein besonders wirksames Fällungsbad erzielt E. G. Legrand in Paris dadurch, daß er Aetzkalilaugen-Diastaselösungen ansetzt. Die Diastase soll bereits in verhältnismäßig geringen Mengen die koagulierende Wirkung des Fällungsbades verstärken und nachhaltiger machen. Man erhält damit einen Faden von erheblich größerer Elastizität und Festigkeit als bei Verwendung von alkalischen Fällbädern allein oder mit Zusatz von Glukose, Saccharose u. dergl., was wiederum die Herstellung feinerer Fäden ermöglicht. Ferner kann bei der Verwendung von Diastase die Konzentration des alkalischen Fällungsbades wesentlich verringert werden. Bei der Spinntemperatur von 40—50° werden die löslichen Kupfersalze niedergeschlagen, wobei die Natronlauge allmählich eine rötliche Färbung annimmt. Das gestattet die blauen Fäden in dem Fällungsbade leicht zu führen und ein- und zu entknüpfen. Ferner hat die durch das Gemisch von Aetzalkali und Diastaselösung gefällte Kupfernatronzellulose auf den Spulen ein ganz gleichförmiges Aussehen, der Faden hat beim Austritt aus dem Spinnbad eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, die er selbst bei fortgesetztem Waschen mit Wasser behält. Nach dem Entkupfern bewahrt er vollkommen seine Transparenz und besitzt einen lebhaften Glanz. Auch bemerkt man in den einzelnen Strähnen weder matte noch marmorierte Stellen und die Färbung ist sehr gleichmäßig und besonders lebhaft (D. R. P. 250 357 Kl. 29b vom 15. X. 1911). Die Compagnie Française des Applications de la Cellulose in Paris fand, daß lösliche arsenigsaure Salze in alkalischen Fällbädern für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen Fällungsprodukte liefern, die den ganzen in der Zelluloselösung enthaltenen Kupfergehalt besitzen. Die früher mit Alkalien gefällten Fäden enthielten nicht alles in der Lösung enthaltene Kupfer; ein Teil des Kupfers war immer in dem Fällbade vorhanden. Arbeitet man dagegen mit Aetzalkalilaugen und löslichen arsenigsauren Salzen, so ist die ganze Kupfermenge der Zelluloselösung in dem Faden niedergeschlagen, ohne daß dieser seine Klarheit und Durchsichtigkeit verliert. Da keine Spur Kupfer in dem Fällbade verbleibt, ist das Bad immer rein und für das Fällen bereit, ohne durch chemische oder physikalische Bearbeitung regeneriert werden zu müssen. Da in dem Bade kein Niederschlag auftritt, so ist die Fadenbildung leicht zu überwachen. Einfach ist bei diesem Verfahren auch die Wiedergewinnung des Kupfers, welches hier in einer einzigen Form dadurch erhalten wird, daß man die von der Entkupferung der kupferhaltigen Gebilde stammenden sauren Bäder neutralisiert. Erwähnt sei noch, daß als Beispiel von den Erfindern ein Fällbad aus 30%iger Natronlauge mit 15 g arseniger Säure auf das Liter angegeben wird (D. R. P. 252 180 Kl. 29b vom 25. V. 1911). Besonders haltbare Fäden, die auch als Kette verwendbar sind, erzeugt E. de Haen, Chemische Fabrik „List" bei Hannover durch die Verwendung schwach alkalischer Salzbäder, denen Nitrite zugesetzt sind. Ein von ihr verwendetes Fällbad besteht z. B. aus 25 kg Natriumnitrat, 15 kg Natriumnitrit, 4,5 kg Natriumhydrat und 55,5 Liter Wasser. Den mitverwendeten Nitriten wird die Wirkung zugeschrieben, bei der Fällung die Zellulose unter Bildung geringer Mengen Kohlehydrate zu verändern, deren Konstitution nicht mit der der Zellulose übereinstimmt, vielleicht einer besonders widerstandsfähigen Zellulose (Französisches Patent 440 907). In einem Zusatzpatent werden statt der Nitrite andere Stoffe mit reduzierenden Eigenschaften benutzt, z. B. arsenigsaures Natron, Natriumformiat oder Natriumsulfit. Diese Stoffe sollen der Oxyzellulosebildung entgegenwirken (Französisches Patent 15 861, Zusatz von 440 907). Die aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch konzentrierte Alkali mit oder ohne Zusatz von Carbonat gefällten Fäden haben nach J. Delpech den Nachteil, daß sie beim Waschen an Glanz verlieren. Dieser Mangel soll dadurch behoben werden, daß den alkalischen Bädern Dextrin zugesetzt wird (Französisches Patent 437 014). Auf eine Verbesserung des bekannten Fällens mit zuckerhaltiger Natronlauge bezieht sich das schweizerische Patent 53 936 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Die gefällten Fäden haben, solange sie noch Kupfer enthalten, abgesehen von anderen Vorteilen auch den einer direkten weiteren mechanischen Behandlung viel besser zu widerstehen als die gelatinösen, kupferfreien Zellulosehydratfäden. Die Entkupferung kann dann erst nach der mechanischen Behandlung, wenn der Faden bereits in Strangform ist, stattfinden, wozu dann nicht wie früher Glaswalzen erforderlich sind, sondern auch Walzen aus Eisen benutzt werden können. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß die Zellulosefädenbündel, die mit Zuckernatronlauge beladen aus dem Fällbade kommen und noch kupferhaltig sind, zunächst

unter Kreuzung der Fäden auf eine eiserne Trommel aufgewickelt und auf dieser mit etwa 50° C. warmem Wasser gewaschen und gespült werden. Dadurch werden die Fadenbündel von anhängender Natronlauge befreit. Die beim Waschen gewonnene erste Lauge wird aufgefangen und durch Zusatz von festem Aetznatron und Zucker wieder verwendbar gemacht. Wenn die kupferhaltigen Fadenbündel klar sind, läßt man die Trommel in reinem, 50° C. warmen Wasser in entgegengesetztem Sinne umlaufen, wodurch die Ablösung der Fäden von der Trommel erleichtert wird und ohne jede Beschädigung der Fäden stattfinden kann. Das sich ablösende Bündel wird dann über eine geheizte Trockentrommel geführt, sodann durch ein Seifenbad einer Zwirnspule zugeführt, in Strangform gebracht und mit Säure entkupfert. Geschlossene Einzelfäden werden unter geringerer Kreuzung auf die eiserne Trommel aufgewickelt als das Fadenbündel. Ferner wird der von der Trockentrommel kommende Faden direkt ohne Passage eines Seifenbades auf eine gewöhnliche Spule oder einen Haspel gebracht und sodann entkupfert. Bisher war es allgemeine Ansicht, daß gute künstliche Seidenfäden nur in Kupferoxyd-ammoniak gelöster Zellulose mit Hilfe von Alkalilaugen als Fällmittel nur gewonnen werden können, wenn man die Lauge erwärmt. Die Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. in Großauheim bei Hanau a. M. fand, daß es zur Erzielung einwandfreier feinster Seidenfäden nicht nötig ist, die Alkalilauge zu erwärmen, wenn man die zu verspinnende Kupferoxydammoniakzelluloselösung, ehe sie in das Fällbad eintritt, erwärmt und in diesem erwärmten Zustande die Koagulation nolleicht. Als Vorteil des Erwärmens der Spinnlösung gegenüber dem Erwärmen des Fällbades wird hervorgehoben, daß die Erwärmung in der einfachsten Weise bewirkt werden kann, was bei den weit größeren Mengen Fällflüssigkeit niemals so gleichmäßig durchgeführt werden kann, wie es ein einwandfreies Endprodukt erfordert. Man braucht zum Zwecke der Erwärmung nur die Lösung, ehe sie in das Fällbad eintritt, an einer konstanten Wärmequelle vorbeizuführen. Noch bessere Resultate erzielt man, wenn man die Lösung vorher erwärmt und dann auch noch in erwärmte Natronlauge eintreten läßt. Bei dieser doppelten Erwärmung kann man die Abzugsgeschwindigkeit auf 70—80 m in der Minute steigern (D. R. P. 255540 Kl. 29b vom 14. X. 1911).

Wir kommen nun zur Betrachtung der Neuerungen, die sich auf die Herstellung künstlicher Seide aus Viskose beziehen. Hauptsächlich sind hier neue Vorschläge zur Herstellung geeigneter Fällbäder bekannt geworden, doch auch über die Bereitung der Viskose selbst ist einiges Neue zu melden. P. Girard reinigt den zur Herstellung der Viskose dienenden Holzstoff dadurch, daß er ihn mit Flüssigkeiten behandelt, welche die Zellulose nicht lösen, dagegen energisch die Harze lösen. Solche Flüssigkeiten sind Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Azeton, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorderivate von Aethan oder Aethylen, z. B. Trichloraethylen, die einzeln oder zusammen angewendet werden und mit 5—10% käuflicher wässeriger Formaldehydlösung versetzt sind. Der Formaldehyd soll außer als Antiseptikum noch dazu dienen, durch das in ihm enthaltene Wasser das Zusammenkleben der Zellulosefasern zu verhindern. (Französisches Patent 443697.)

Eine Presse zur Herstellung von Alkalizellulose wurde der Société anonyme „La Soie Artificielle" patentiert. Die zu behandelnden Zellstoffblätter werden in einem Troge zwischen beweglichen gelochten Platten angeordnet und mit Lauge übergossen. Hat die Lauge eine bestimmte Zeit gewirkt, so wird sie abgelassen und die Platten werden zusammengepreßt, um die Lauge aus den Blättern zu entfernen. Die Pressung kann nur bis zu einem gewissen Grade gehen, da Anschläge zwischen den Platten ein zu dichtes Pressen verhindern. Handarbeit ist hierbei nach Möglichkeit eingeschränkt (französisches Patent 442019, britisches Patent 7893 vom Jahre 1912). Derselben Firma wurde ferner ein Verfahren zur Regenerierung von Natronablaugen, die Zelluloseabfasern gelöst enthalten, patentiert, dessen wesentliches Kennzeichen darin besteht, daß die Laugen mit Schwermetallsalzen, besonders Kupferverbindungen, verrührt und die entstandenen unlöslichen Niederschläge abgetrennt werden. Die Niederschläge mit z. B. Nickel-, Kobalt- oder Eisenhydroxyd müssen längere Zeit an der Luft gerührt werden, damit die Fällung vollständig ist, sie filtrieren leicht schon in der Kälte (D. R. P. 252179 Kl. 29b vom 10. I. 1912).

Ein bekannter Uebelstand der Arbeitsweise mit Viskose ist das Reifenlassen, das Aufbewahren der Viskose während einer bestimmten Zeit bei bestimmten Temperaturen, ehe sie verarbeitet werden kann. Die Société anonyme pour la Fabrication de la Soie de Chardonnet in Besançon vermeidet das Reifenlassen dadurch, daß sie der Viskoselösung ein Koagulationsmittel in so geringer Menge zusetzt, daß eine Fällung nicht eintritt. Besonders geeignet sind hierzu Ammoniumsalze, z. B. Ammoniumsulfat, von dem man ungefähr 3% von dem Gewichte des Xanthates verwendet. Dadurch wird die Viskose in einen Zustand übergeführt, der ihre sofortige Verarbeitung gestattet (Schweizerisches Patent 56834). Wie bereits früher gesagt, beschäftigen sich die Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G., die früher mit Nitroseide hergestellt haben, jetzt mit der Herstellung von Viskoseseide. Ein ihnen patentiertes Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Films, Bänder usw. aus Viskose besteht darin, daß als Fällmittel Ameisensäure allein oder zusammen mit Salzlösungen verwendet wird. Die Wirkung der Ameisensäure auf die Viskose geht verhältnismäßig langsam, aber genügend energisch vor sich, um einen Faden zu erzielen, der sich mit großer Geschwindigkeit aufspulen läßt, sehr wenig freien Schwefel enthält, schon auf der Spinnspule einen charakteristischen Glanz besitzt und dessen Weiterverarbeitung außerordentlich einfach ist. Man läßt die Spule oder den Spinnkuchen je nach der Stärke des Spinnbades 1—2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Faden ist unlöslich in Wasser und kann dann gewaschen, gezwirnt, gehaspelt und gebleicht werden (D. R. P. 254525 Kl. 29b vom 10. X. 1911). Nach einem anderen Patent derselben Firma wird mit gesättigten Salzlösungen gearbeitet, die 1—5% Schwefelsäure enthalten. Das Spinnbad gibt eine rasche Fällung des Xanthates ohne Abscheidung von Schwefel auf der Oberfläche des Produktes. Um den zunächst gebildeten Xanthogenatfaden in einen Zellulosehydratfaden überzuführen, unterwirft man ihn der gebräuchlichen Nachbehandlung, man erhitzt ihn oder behandelt ihn mit Sulfhydrat und Kochsalz oder einem analogen Mittel (französisches Patent 443521). Lösliche Hyposulfite benutzt J. E. Brandenberger zur Koagulation der Viskose, deren Wirkung durch Erhöhung der Temperatur gesteigert wird. Ob er dabei einen Xanthogenat- oder einen Hydratfaden erzielt, ist nicht gesagt (französisches Patent 436188). An das bekannte Müllersche Verfahren, Viskose mittels Schwefelsäure zu fällen, in der ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat, gelöst ist, erinnert ein Verfahren, das A. Bolaron angegeben hat. Während bei dem Müllerschen Verfahren mit einer wässerigen Lösung von Bisulfat und Schwefelsäure gearbeitet wird, verwendet Bolaron nur Bisulfat und zwar in der Wärme, z. B. bei 60°. Technisches Bisulfat, das Säure enthält, wird neutralisiert, so daß es nur $NaHSO_4$, eventuell mit Na_2SO_4 enthält, aber keine Säure. Für die Anwendung des Bades wird eine besondere Einrichtung als wesentlich hingestellt, die in

der Patentschrift leider nicht eingehend genug erläutert ist (französisches Patent 436 590). Nach dem ersten Bade soll ein ähnliches Baufbad folgen, aber bei gewöhnlicher Temperatur, es kann als zweites Bad auch ein Bad aus Säure z. B. Salz- oder Schwefelsäure benutzt werden. Sehr interessant ist ein vor kurzem veröffentlichtes Patent der Chemischen Fabrik von Heyden Akt.-Ges. Die Firma geht davon aus, daß das Reifen der Viskose, ein Polymerisationsvorgang, eine Funktion von Zeit und Temperatur ist. Sie setzt es ferner als bekannt voraus, daß bei dem bekannten Verspinnen mit Ammoniaksalzen das Reifen bis zur vierten Phase gelangt sein muß, d. h. das Xanthogenat muß dem Exponenten C^{13} entsprechen, während anfangs der Exponent C^{8} war. In diesem Zustande ist die Viskose löslich in überschüssiger Natronlauge, aber unlöslich in schwachen Säuren und Wasser. Zur Erreichung dieser Phase läßt man die Viskose 7 Tage bei 15° C stehen. Die C^{8}-Viskose gibt mit Fällbädern aus wässerigen Säure- oder Salzlösungen (nicht Ammoniaksalzlösungen), die mit Säure versetzt sind, schlechte Resultate. Die erhaltenen Produkte haben keine Festigkeit und Elastizität, auch sind die Schwierigkeiten in der Fabrikation zahlreich. Die Zersetzung des Xanthatlösungen verläuft zu schnell, man erhält fast sofort ein Zellulosehydrat. Etwas kann man diesem Uebelstande abhelfen, wenn man die Temperatur des Fällbades herabsetzt und dadurch die Zersetzung verlangsamt, aber das Endprodukt ist schlechter als beim Fällen von C^{13}-Viskose mit Ammoniaksalzen. Verwendet man nun Xanthatlösungen, die weniger gereift sind, also noch nicht den C^{12}-Zustand erreicht haben, so verlangsamt man die Zersetzung zu Zellulose derartig, daß als Fällbäder alle wässerigen Säurelösungen und alle Salzlösungen mit einer beliebigen Säure versetzt verwendet werden können. Vorteilhaft kann man diese Bäder bei Temperaturen bis zu 50° C anwenden und erhält ein sehr brauchbares Produkt zu einem vorteilhaften Preise, welches schnell gesponnen werden kann. Zur Ausführung dieses Verfahrens überläßt man eine genügend gereinigte Viskoselösung ungefähr 72 Stunden einer Temperatur von 15° C. Das so erhaltene Xanthat hat einen Zelluloseexponenten zwischen C^{9} und C^{10}, es kann bei Temperaturen bis 50° C mit Bädern aus z. B. gesättigter Natriumsulfatlösung + 10% Schwefelsäure oder + 3% Salzsäure oder gesättigter Kochsalzlösung, die mit Ameisensäure oder Essigsäure versetzt ist, gefällt werden (französisches Patent 446 449). Endlich ist an dieser Stelle zu erwähnen ein von A. K. Smirnov angegebenes Fällbad für Viskose, welches aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure mit etwa 6—10% Säure besteht. Die Fäden, die unter einem Drucke von 6—9 Atm. ausgepreßt werden, werden auf eine Spule aufgewickelt, die sich in warmem Wasser oder verdünntem Alkohol dreht (Rev. gén. mat. col. vom 1. VII. 1912, Seite 186).

Wenig ist zu sagen über die Erzeugung künstlicher Seide aus Fettsäureestern von Zellulose, wie Zelluloseazetat und -formiat. Insoweit für die Textilindustrie in Betracht kommenden Menge sind diese Ester noch nicht auf Kunstfäden verarbeitet worden, ihre Hauptbedeutung dürfte in der Herstellung von Zelluloid, plastischen Massen und Lacken liegen. A. Wohl stellt viskose Lösungen von Azetylzellulose unter Verwendung von Ameisensäuremethylester her (D. R. P. 248 851 Kl. 29b vom 13. III. 1910). L. Lederer, der nach einem älteren Patent Lösungen von Nitro- und Azetylzellulose in Azetylentetrachlorid Azetongemischen herstellt oder Lösungen von Azetylzellulose in Azetylentetrachlorid und von Nitrozellulose in Aceton miteinander mischt, ersetzt in diesem Verfahren das Azetylentetrachlorid durch Chloroform und das Aceton durch Essigester (D. R. P. 248 559 Kl. 29b vom 26. III. 1909 Zusatz zum D. R. P. 240 751 vom 4. VII. 1908). Azetylnitrozellulose, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Essig und Schwefelsäure auf Nitrozellulose erhältlich, verwendet derselbe Erfinder nach dem amerikanischen Patent 1 028 748. Die Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. in Radebeul b. Dresden stellt Fäden aus azetylierten Zellulosen in der Weise her, daß sie Lösungen, die bereits einen Zusatz von Fällungsflüssigkeit erhalten haben, und sich infolgedessen nahe oder wenigstens näher dem Ausfällungs- bezw. Gerinnungspunkte befinden, in Fällungsflüssigkeiten eintreten läßt (österreichisches Patent 54 974).

Auch bei den Verfahren, die sich tierischer Ausgangsstoffe, Eiweißstoffe und entsprechender Naturprodukte bedienen, sind technisch bedeutungsvolle Neuerungen nicht bekannt geworden. Nur kurz sei daher darauf hingewiesen, daß A. C. Fuchs eine plastische Masse auf Fäden verarbeitet, die er aus Gelatine und Ammoniumoxalat erhält, zum Unlöslichmachen dienen Bichromate (französisches Patent 433 956). D. Lance verwendet Lösungen von Seide in Nickel-, Kupfer- oder Nickel-Kupfer- oder Nickel-Zink-Kupferlösungen, denen Zelluloselösungen (französisches Patent 435 156) oder tierische oder pflanzliche Eiweißstoffe zugesetzt sein können (Zusatz 15 008 zum französischen Patent 435 156). E. M. S. Gelibert benutzt Seide-Zelluloselösungen, die er mittels ammoniakalischen Kupferchlorids hergestellt hat und denen er besondere Haltbarkeit nachrühmt (französisches Patent 440 846), und nach dem französischen Patent 441 606 stellt er aus Seide, Alkali und Schwefelkohlenstoff eine lösliche Seide her, deren Herstellung jedoch bezüglich des Spinnens nicht eingehend genug beschrieben ist. Die verschiedensten Produkte des Tier- und Pflanzenreiches verarbeitet J. Ubertis durch Erhitzen mit Alkalien oder Erdalkalien und Behandeln mit Jodkohlenstoffen zu einer fadenbildenden Masse (französisches Patent 444 462), und die Elastizität von Produkten, die aus Lösungen von Albumin oder Käsestoff in Ameisensäure erhalten werden, erhöht G. Dreaper dadurch, daß er Formaldehyd mitverwendet (französisches Patent 446 348 und 446 349).

(Schluß folgt.)

Klebstoffe und Bindemittel

(ausser Leim, Gelatine, Dextrin und Kitten.)

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Konrad Berlin.

(Fortsetzung.)

4. Aus Rübenschnitzeln hergestellte Klebmittel.

Um aus Rübenschnitzeln bezw. den darin enthaltenen Pektinstoffen einen Klebstoff zu gewinnen, führte Dr. G. Eichelbaum in Königsberg die in den Schnitzeln vorhandene Metapektinsäure in der Weise in lösliche Arabinsäure über, daß er die genannten Ausgangsstoffe mit heißer wässriger schwefliger Säure oder wässeriger Lösung der Alkali- oder Erdalkalibisulfite unter Druck behandelte (D. R. Patent Nr. 96 316, britisches Patent Nr. 22 788/1900 F. Hönig in Taucha b. Leipzig, amerikanisches Patent Nr. 608 363). Setzt er der Lösung dieser

Säure, Alkali oder Ammoniak an, so wird sie gelatinös (amerikanisches Patent Nr. 656884).

Einfacher und glatter soll die Ueberführung der Maisspaltkeimsmasse in der Saloseterin mit Hilfe von Phosphorsäure, mit denen man die nistere in Gegenwart von Wasser erhitzt, vonstatten gehen (Chemische Fabrik Brunnbrunnen Maigredt & Schulz in Brettenbrunn Cranl, D. R. Patent Nr. 121422). Sodann fand die genannte Firma, daß man zu dem beregten Ziele durch Behandeln der naturkräften Rübenschnitzel ganz allgemein mit verdünnten Säuren oder den wässrigen Lösungen der sauren Salze mehrbasischer Säuren oder mit Phenolen in der Hitze gelangt. Dabei geben Säuren wie Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Fluß- und Kieselflußsäure ein geringwertiges Endprodukt, wenn nicht unter Anwendung größter Vorsicht vorgegangen wird, während anderseits anorganische eine große Menge und lange Einwirkungsdauer bedingen. Man verwendet daher besser organische Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Oxal-, Wein- oder Zitronensäure und erhält dann Produkte von hellem Aussehen und guter Klebkraft (D. R. Patent Nr. 122048, österreichisches Patent Nr. 5188).

Um das aus Rübenschnitzeln gewonnene gummiartige Produkt zu reinigen, unterwerfen Dr. O. und R. Margulies in Wien das Produkt in einem Osmoseapparat der Dialyse (österreichisches Patent Nr. 3134).

5. Aus Hefe hergestellte Klebstoffe

Auch Hefe und Hefeabfälle jeder Art sind als Klebe- oder Anstrichmittel verwendbar und können sie eventuell nach Zusatz von Alkali mit anderen Klebe- oder Anstrichmitteln versetzt werden (D. R. Patent Nr. 224443).

6. Aus anderen Pflanzen und Früchten direkt hergestellte Klebstoffe

Aus den Kernen von Johannisbrot gewinnt man nach dem Vorschlage von August Nismöller in Gütersloh (Westfalen) ein Klebemittel dadurch, daß man die Trennung der klebstoffhaltigen Schicht von den Kernschalen und dem mehligen Teil in der Weise durchführt, daß man die trocknen oder angefeuchteten Kerne entschält, ihren Inhalt zerkleinert und einem Siebverfahren unterwirft. Hierdurch wird die Scheidung des Klebstoffes von dem Mehl herbeigeführt und ein fast farbloser, haltbarer, gut bindender Klebstoff gewonnen (D. R. Patent Nr. 60251, britisches Patent Nr. 7737/1890).

Um aus Johannisbrotkernen ein ungelöstes, filtrierfähiges und haltbares Klebemittel zu erhalten, laugt man ferner nach dem D. R. Patent Nr. 98135 (F. C. D. Castle in Liverpool, amerikanische Patente Nr. 566497 und 641934, britische Patente Nr. 8793/1893, 24877/1894 und 6151/1899) die enthülsten Kerne mittels Wasser bei Temperaturen zwischen 71 und 82° aus. Auch kann man dem so hergestellten ungesäuerten Extrakt noch Mehl und Salzsäure zusetzen.

Neueren Datums ist der Vorschlag der The Gum Tragasol Supply Company Limited in Hooton, England, Tragantgummi in der Weise aus Johannisbrotkernen zu gewinnen, daß man die Kerne gespalten, zweckmäßig nach Entfernung der Keime, mit Wasser unter Zusatz eines den Farbstoff der Schale unlöslich machenden Körpers (Formaldehyd, Trioxymethylen) und zwar zuerst bei gewöhnlicher und dann bei erhöhter Temperatur unter wiederholtem Wasserzusatz auslaugt und die Lösung von dem festen Rückstand trennt. Zweckmäßig kühlt man den aus der Presse ausfließenden Gummi rasch ab, um eine [illegible] zur Verhütung des [illegible] Körpers in der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten (D. R. Patent Nr. 189515, französische Patente Nr. 366792 und 419654, britisches Patent Nr. 10822/1905, amerikanische Patente Nr. 800369 und 924319).

Tragasol wird nach Conrad Greenwood in Liverpool mit Ammoniakwasser behandelt und ergibt so für die Kalikodruckerei geeignetes Klebmittel (britisches Patent Nr. 569/1908). Weiterhin entfernte er die Hülsen der Johannisbrotkerne durch Dämpfen und Enthülsen und extrahierte die Kerne dann bei höherer Temperatur (britisches Patent Nr. 19768/1909).

Ferner ging die The Gum Tragasol Supply Co. so vor, daß sie die Johannisbrotkerne zunächst ihrer Hülsen nach gleichmäßiger Härtung beraubte und die Kerne oder den Extrakt mit einem löslichen Aluminiumsalz oder einem [illegible] versetzte (britisches Patent Nr. 27186/1903).

Tragasol gibt im Gemisch mit Kartoffelmehl nach Peter Cameron Douglas Castle ein brauchbares Bindemittel (britisches Patent Nr. 6936/1905).

Ebenfalls zur Leimung und Appretur soll das Produkt geeignet sein, das nach Vorschrift des britischen Patentes Nr. 13345/1894 und 10075/1910 (Peter Cameron Douglas Castle in Le Houlme) aus einem Gemisch von Tragantgummi oder dem Extrakt (Schleim) von Bohnenstärke und (oder) Mehl und Cerealien erzielt.

Die Palmetto-Pflanze ergibt beim Behandeln (ihrer Wurzelstöcke) mit feuchtem Wasserdampf oder Hitze in Gegenwart von Feuchtigkeit und darauffolgendem Kochen mit angesäuertem Wasser und schließlicher Konzentration der so erhaltenen Flüssigkeit einen Klebstoff. Zwecks Verhinderung der Fermentation setzt man dem fertigen Produkt zweckmäßig ein antiseptisches Mittel (z. B. Essigsäure) zu (Monkbridge Syndicate Limited in London, österreichisches Patent Nr. 277, Hepburn in Setton, britisches Patent Nr. 10814/1898).

Ebenfalls des Palmettoextraktes bedient sich Albert M. Lennig in Jacksonville (Florida) zur Herstellung eines Putzmittels, indem er ihn mit Dextrin, Wasserglas, pulverisiertem Quarz und destilliertem Wasser mischt (amerikanisches Patent Nr. 653501).

Durch Fermentation des feuchten Saftes aus der Palmetto-Pflanze (Zwergpalmenwurzeln) erzeugt William V. Carter in Florida einen vegetabilischen Klebstoff, der löslich ist (amerikanisches Patent Nr. 660144).

Viscin, das aus Pflanzen der Ilexgruppe gewonnene flüssige, elastische, gummiähnliche Produkt, wird nach Willy Lenkull in Klein Zschachwitz bei Dresden zwecks Reinigung mit einem Neutralisiermittel (Kaliumkarbonat) und einem wasserentziehenden Stoff (gebrannter Gips) gemischt und dann das Gemisch mit einem Viscinlösungsmittel (Benzin) extrahiert (amerikanisches Patent Nr. 800925).

Den aus Mandel-, Kirsch- oder Pfirsichbäumen gewonnenen Gummi führt Ludwig Kern in Hamburg dadurch in ein gummiarabikumähnliches Produkt über, daß er ihn pulverisiert, mit Wasser und die so gewonnene gelatinöse Masse mit Dampf und Druck behandelt, filtriert, eindampft und trocknet (britisches Patent Nr. 21370/1891).

Zur Herstellung von Stuck oder dergleichen soll sich nach Edward Olson in Jewell Junction (U. St. A.) ein Gemisch des Extraktes der Mahagony-Rinde mit schlupfiger Ulmenrinde, Fichtenharz, brasilianischem Gummi und weißem Leim zum Wärmen als Bindemittel eignen (britisches Patent Nr. 4672/1891).

Durch Behandeln der Extrakte mißbarer Produkte (Sumach, Rinden, Wurzeln) mit Tannin oder Tanninextrakten gewinnt Conrad Varley Greenwood in Noyna bei Liverpool zähleimartige Verdickungsmittel für Farben usw. (britisches Patent Nr. 5018/1910).

Gele oder Fette von der Art der Karité, (sheanut) usw. führt die Société Ronna, Tassy et de Roux mit Hilfe einer starken Säure (Schwefelsäure) in einen Gummi über (französisches Patent Nr. 364368).

Zum Papierleimen eignet sich das durch Behandeln von Baumwollsamenschalen nacheinander mit Alkalilösung, Chlor und wiederum mit Alkalilösung erhaltene Produkt (britisches Patent Nr. 8545/1904, Charles Frederick Cross in London).

Äußerst klebfähig und geeignet zur Herstellung von Wärmeisoliermassen ist das Produkt, das man nach dem D. R. Patent Nr. 79691 durch Behandeln von Leinsamenmehl mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder Wasserglas gewinnt (Noggi & Remm, Hamburg-Billwarder).

Ferner soll ein Pflanzengummi, der als Surrogat von Gummi arabicum dienen kann, durch Eindicken des filtrierten Saftes der Früchten von Mesembrianthemum edule erhalten werden (R. M. J. Olivarius in Brüssel, D. R. Patent Nr. 89028, britisches Patent Nr. 23555/1895).

7. Aus Sulfitzellstoffablaugen hergestellte Klebstoffe.

Die Verwendung von Sulfitablaugen zum Leimen von Papier empfiehlt A. Mitscherlich in Freiburg i. B. (D. R. Patent Nr. 44206). Später setzte er zu den genannten Ablaugen Lösungen von tierischem Leim oder eiweißartigen Körpern, trennte den auftretenden Niederschlag von der Lösung, löste ihn in saurehaltem oder alkalischem Wasser, mischte die Lösung dem Papierbrei zu und setzte dann geringe Mengen von Säuren oder säurehaltigen Flüssigkeiten oder Salzen zu, wodurch der Gerbstoffleim im Papierbrei in stark leimender Beschaffenheit ausgefällt wird (D. R. Patent Nr. 54006).

Ferner gewinnt Mitscherlich einen Klebstoff aus Sulfitzellstoffablaugen durch Osmose (D. R. Patent Nr. 72161, amerikanisches Patent Nr. 681041). Die so gereinigten oder die rohen Ablaugen dampft er feinst (zweckmäßig nach Entfernung der gelösten schwefligen Säure durch Kalkmilch oder fein verteilten kohlensauren Kalk) bis zur Dickflüssigkeit ein und vermischt sie alsdann mit Kalkbrei oder bei nicht so weitgegangener Eindickung mit wenig oder kein Wasser enthaltendem gebranntem Kalk oder mit Kalkhydrat unter Umgehung anderer Behandlung der Ablaugen der Sulfit- oder Natronzellstofffabrikation mit Kalk bis zur Erzeugung einer dickbreiigen aber noch knetbaren Verbindungen des Kalkes mit dem organischen Körper der Ablauge (D. R. Patent Nr. 72362). Diese Verbindung bleibt in langer Verwahrung gut und ist nur sehr wenig hygroskopisch.

Ferner verwendet Mitscherlich die Sulfitzellstoffablaugen dazu, aus Horn oder hornähnlichen Substanzen Klebstoffe herzustellen. Zu diesem Zwecke läßt er eine Lösung der Keratinsubstanzen (Horn, Hufe, Klauen, Haare) durch die Ablauge oder den daraus gewonnenen Gerbstoff in saurer Lösung und löst den gefällten Keratingerbstoffverbindung in verdünnter Sodalösung auf (D. R. Patent Nr. 80498 und 86831, britisches Patent Nr. 8040/1897). Zweckmäßig löst man die Keratin enthaltenden Stoffe in mit Soda bezw. Pottasche und Kalk behandelten Sulfitablaugen (D. R. Patent Nr. 93944, amerikanisches Patent Nr. 687844).

Ein weiteres Verfahren Mitscherlichs zur Herstellung eines für die Papierleimung geeigneten Klebstoffes besteht darin, daß man Harz in einer Alkali enthaltenden Lösung von Horn in Sulfitzellstoffablauge löst (D. R. Patent Nr. 94628).

In neuerer Zeit gewinnt Mitscherlich dadurch einen Papier- oder Gerbleim, daß er Sulfitablauge, die zur Unschädlichmachung des Kalkes Glaubersalz enthält, mit einer Lösung von Harz und Horn, die durch Lösung von Horn in mit übersättigter Soda gewonnenem Harzleim unter 107° hergestellt worden ist, vermischt (D. R. Patent Nr. 169408, französisches Patent Nr. 356069, österreichisches Patent Nr. 1945 und 318839). Um die bei Verwendung dieses Leimes auf dem Papier auftretenden geringen dunklen Färbungen zu vermeiden, setzt er gemäß Patent Nr. 169409 den Lösungen der Ausgangsstoffe Zink am besten in Form von feinem Metallpulver zu, wodurch eine hellere Färbung des Endproduktes erzielt wird bezw. die helle Färbung erhalten bleibt.

Weiterhin vermischt Mitscherlich Sulfitzellstoffablaugen (Glaubersalz enthaltend) mit Gerb- oder Harzleim unter Zusatz von Soda bei 30—60° usw. und setzt eventuell dickflüssige Körper zu (D. R. Patent Nr. 220066). Auf diese Weise wird ein billiges Produkt für die Papierleimung in Emulsionsform gewonnen. Sodann fällt er die mit roher Sulfitzellstoffablauge gemischte Hornlösung mit Salzsäure, löste den von der Lösung getrennten Niederschlag durch Harzseifen und vermischt die so erhaltene Lösung mit einer alkalischen Harzlösung zum Zwecke, eisenfreie oder fast eisenfreie Emulsionen zu gewinnen. Um aus diesen letzteren einen festen Gerbleim herzustellen, werden sie mit einem festen, stark Wasser aufnehmenden Anlage versetzt (D. R. Patent Nr. 235965).

(Schluß folgt.)

Referate.

Prof. Dr. P. Heermann: Der „Säurefraß" bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe. (Färber-Zeitg. 24. Jahrg. 1913, Heft 1.)

Der Verfasser hatte schon 1909(?) als erster auf die Gefahr aufmerksam gemacht, die durch intramolekular gebundene Schwefelsäure in Nitrozellulosekunstseiden entsteht. Die in der Praxis vielfach gemachte Beobachtung der nachträglichen Abspaltung von Schwefelsäure aus Kunstseiden und die verheerende Wirkung dieser frei gewordenen Schwefelsäure nennt der Verf. treffend „Säurefraß". Sein erster Bericht war damals in den „Mitteilungen a. d. kgl. Materialprüfungsamt" erschienen, offenbar jedoch nicht genügend gewürdigt worden. Dadurch erklärt es sich, daß die Frage des Säurefraßes in der letzten Zeit wieder akut geworden und daß durch eine Reihe von Streitigkeiten und Prozessen und durch verschiedene Abhandlungen die Frage neu aufgerollt worden ist. Hierbei scheint die Behandlung der Frage auf eine falsche Bahn gelenkt zu sein, und Verf. ergreift deshalb nochmals das Wort, um seine Erfahrungen der letzten Jahre zusammenzufassen und ein Bild des augenblicklichen Standes der Frage

zu geben. Die Erscheinung der „Säureflecken" tritt in der Praxis nach wie vor auf. Heermann hat die erste Erscheinung mit zuerst im August 1909 in roher und gebleichter, frischer und abgelagerter dünn geschabter, mit Nitrokunstseide gefärbter, geschlichteter und unverarbeiteter Ware zum Teil in jedem Stadium der Lagerung, Verarbeitung und der Veredelung mindest angetroffen. Das Krankheitsbild ist äußerlich allerdings sehr verschieden und unterscheidet sich nach Stadium der Entwicklung, Intensität und Dissoziationsbreite. Indessen treten die bekannten Eigenschaften wie weiße, milchige oder kalkige Stellen, Bruch, gelb oder Mürbheit der Fäden, Säuregehalt der Ware usw. in unregelmäßiger Form auf, einmal schwach, einmal stark, einmal über die ganze Ware zerstreut, einmal nur stellenweise usw. — Die Hauptfragen, die Heermann behandelt, sind bei gende: 1. Woran erkennt man am sichersten an Säurefraß erkrankte oder der Keim hierzu in sich tragende Ware? 2. Gibt es überhaupt gesunde Nitrokunstseiden oder sind alle Nitrokunstseiden des Handels mehr oder weniger krank und halten deshalb keine Prüfung nicht aus? Zu 1. hatte Verf. schon bei seinen ersten Beobachtungen 1909 als sicherste Prüfungsmethode die Erhitzungsprobe bei 135–140° C angegeben, die sogenannte „Stabilitätsprobe". Die Seide sollte eine Erhitzung von einer Stunde bei 135–140° C aushalten, ohne sich irgend merklich zu bräunen, ohne freie Schwefelsäure abzuspalten und ohne deutlich mürbe oder brüchig zu werden. Diese Stabilitätsprobe hält Heermann noch heute aufrecht und wendet sich gegen die von anderer Seite angeregte (etwas schwefelsäure) Messungen. Die nach letzterer Richtung hin angestellten Untersuchungen haben ergeben, daß praktisch fast alle Nitrokunstseiden des Handels schwefelsäurehaltig sind. Durch Behandeln mit verdünnter heißer Salzsäure werden die Zellulose-Schwefelsäureester ziemlich quantitativ gespalten und die Gesamtschwefelsäure kann durch Fällung mit Baryumchlorid bestimmt werden. Aber nicht auf diese Gesamtschwefelsäure kommt es an, sondern auf die labil gebundenen Schwefelsäureester, eine beispielsweise auf solche sogenannte Verbindungen bei denen die Abspaltung von Schwefelsäure praktisch in Betracht kommt. Cross, Bevan, Briggs u. a. haben bei ihren Studien über Zellulose-Schwefelsäureester gezeigt, daß die Stabilität der verschiedenen Ester gegenüber Erhitzung und alkalischer Verseifung grundverschieden ist. Nichts liegt demnach näher als daß wir gleichfalls bei der Beurteilung von Nitrokunstseiden diese unschädlichen bzw. unverseiflichen Ester ausschalten lassen und nicht im Verdachtskreise ziehen, während wir dagegen die sämtlichen Schwefelsäure abspaltenden Ester aufs Korn nehmen. Als Mittel, durch welches die schädlichen Ester hindurchzubringen, ist die Erhitzungsprobe oder die Stabilitätsprobe gedacht, die sich nach den Mitteilungen des Verfassers bisher ausnahmslos bewährt hat. Die Ausführung geschieht, wie erwähnt, in der höchst einfachen Weise, daß die Kunstseide 1 Stunde bei 135–140° C erhitzt und alsdann auf Bräunung, Mürbewerden und Schwefelsäuregehalt geprüft wird. Etwa schon vorher in der Kunstseide enthaltene Säure wird vorher erschöpfend mit Wasser ausgewaschen. Eine einwandfreie Nitrokunstseide hält diese Probe ein (ebenso wie konditionierte Nitrokunstseide, die gut ist, völlig intakt aus dem Konditionierofen, 140° C, hervorgeht). 2. Es ist in der Geschäftsliebe der Letzten verschiedentlich behauptet worden, daß sämtliche Nitrokunstseiden schwefelsäurehaltig sind und die Stabilitätsprobe nicht aushalten. Dies trifft nicht zu. Verf. hat schon 1911 und nun 1912 zahlreiche Proben von Handelskunstseiden bezogen und dabei einwandfreie Ergebnisse erhalten. Nach einstündigem Erhitzen auf 135–140° C. war auch bei den neuen Versuchen keine Bräunung und keine freie Schwefelsäure aufgetreten; die Festigkeit hatte nur um rund 12% abgenommen. Das Ergebnis ist als glänzend zu bezeichnen und widerlegt glatt die Behauptungen der Gegner. Verf. kommt auf solche Weise zum Schluß, daß die Stabilitätsprobe zur Beurteilung von Nitrokunstseide auch nach unserer Prüfung mit meistens zu empfehlen ist und daß gute Handelsprodukte diese Prüfung aushalten müssen. He.

La Sécilisation et la Conservation des Bois. Le Bois isolé par Maurice de Keghel. Revue Générale de Chimie Pure et Appliquée 1913. S. 3, 28, 45, 93.

Der Verfasser weist zunächst darauf hin, daß es die stickstoffhaltigen Bestandteile der Säfte sind, die die Quelle der zerstörenden Einflüsse (Fäulnis) auf das Holz darstellen. Diese Bestandteile verursachen auch, daß die verschiedenen im Holz auftretenden Insekten ihre zerstörliche Arbeit durchführen, da letztere in diesen Stoffen geeignete Existenzmittel finden. Die Holzkonservierung beruht daher entweder auf der Entfernung des Saftes oder an der Einführung chemischer Agenzien in das Holz, die der Zersetzung des Saftes entgegenwirken und das Holzgewebe sowie die stickstoffhaltigen Bestandteile des Saftes vor Fäulnis und der Insekten zu schützen vermögen. Die erste Art der Behandlung (Entfernung des Saftes) bezeichnet man mit Sécilisation, d. h. (künstliches) Austrocknen des Holzes. Dieses kann man durch Trocknen des Holzes, eine infolge der langen Dauer des Verfahrens kostspielige Methode, oder durch Mindern der Säfte mit Hilfe geeigneter Chemikalien herbeiführen. Der Verfasser empfiehlt zwecks Durchführung des letzteren Verfahrens eine Die Imprägnierung der entsaftbaren Hölzer in einem von ihm früher (1912) beschriebenen Apparate mit einer Lösung von 0,100 kg Tetralinol (wasserlöslicher Tetrachlorkohlenstoff) und 0,250 Ammoniak von 28° Bé in 100 Liter Wasser. Diese Lösung dringt den Saft aus die mittels des Ammon Wasser allein nicht zu entfernenden festen Bestandteile des Holzes, indem sie beide herauslöst. Nach dieser Behandlung und einer Dauer von 24 Stunden treibt man in das Holz Azeton ein, das das überschüssige (zuerst eingewandte) Gemisch aus dem Holze herausdrückt und alle Harze und Fungi aus dem letzteren herauslöst. Dann wird das Holz getrocknet, wobei das im Holz verbliebene Azeton wieder gewonnen werden kann. Um das Holz ebenfalls für Industriezwecke vollkommen zu trocknen, soll es nach der Azetonbehandlung mit Lysol in der Wärme (bis 170° C) völlig entwässert. Die andere Holzkonservierungsmethode (vom Verfasser mit Konservierung bezeichnet), besteht in der Imprägnierung des Holzes mit Chemikalien, die häufig genug sein müssen, um mit das Holz zu dort werden zu können, beim Trocknen im Holze unlöslich werden, mit dem Saft beständige und unzersetzliche Verbindungen bilden, die physikalischen Eigenschaften des Holzgewebes nicht ändern, mit der Zeit nicht sich verbinden, nicht teuer und bei ihrer Anwendung nicht gefährlich sind. Zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen empfiehlt der Verfasser ein Gemisch von 1 Teil Gelone, 1 Teil Formaldehyd, 2 Teilen Ferrocyanid und 100 Teilen Wasser. Zur Konservierung von Holz für Bauzwecke Wagen usw. soll sich als Imprägnierflüssigkeit ein Gemenge von 1 Teil Gelone, 1 Teil Formaldehyd, 1,5 Teilen (ammoniakalischem) Kupfersulfat, 1,5 Teilen (ammoniakalischem) Zinkchlorid oder Sulfat, 0,225 Teilen Phenol und 100 Teilen Wasser gut eignen. Holz für Industriezwecke endlich soll zwecks gleichzeitiger Erhöhung seiner Widerstandsfähigkeit mit einer Kaliumsulfat-Ammonsulfatlösung imprägniert, dann getrocknet und schließlich bis auf 175° C erhitzt werden. Unter dem Einfluß der Hitze zersetzt sich das Ammonsulfat, ebenso ein großer Teil der stickstoffhaltigen Verbindungen des Saftes und es entwickelt sich Ammoniak. Der Schwefel und der Phosphor der Eiweißkörper werden oxydiert und vereinigen sich gleichzeitig mit der bei der Zersetzung des Ammonsulfats frei werdenden Schwefelsäure mit den Basen im Holze zu Phosphaten und Sulfaten. Auf diese Weise sind die stickstoffhaltigen Substanzen infolge der Beraubung ihres Schwefels und Phosphors unschädlich gemacht. Das so behandelte Holz zeigt keine Hygroskopizität und erwies sich nach Jahren unverändert. K.

Bücher-Besprechungen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. 1863–1913. Anläßlich des 50jährigen Bestehens ihrer Werke hat die Höchster Firma eine Festschrift herausgegeben. In außerordentlich interessanter Weise wird zunächst die geschichtliche Entwicklung dieses großartigen Unternehmens geschildert, dann die Fortschritte auf dem Gebiet der künstlichen Farbstoffe, der Arzneimittel und Serumpräparate durch die Farbwerke und ihre Mitarbeiter gewürdigt. Von der Bedeutung der Farbwerke gibt die Zahl der dauernd beschäftigten Personen einen Begriff, die sich im Jahre 1912 belief auf 7680 Arbeiter, 321 Aufseher, 307 Chemiker, 71 Techniker und 641 Kaufleute. Außerdem hat die Firma eine Zweigfabrik in Gersthofen bei Augsburg, sowie eine Filiale in Paris, und eine Fabrikanlage in Moskau. Als den Weg, die die Höchster Farbwerke an der ersten Platz der deutschen Industrie gestellt hat, bezeichnet die Firma: deutsche Gründlichkeit und Wissenschaftlichkeit, Wechselwirkung zwischen Wissenschaft, Technik und deutsch-kaufmännischem Geschick, zweckgleiches und harmonisches Zusammenwirken aller ihrer Glieder. Die Höchster Farbwerke können mit Stolz auf 50 Jahre emsiger Arbeit zurückblicken; auch auf dem Gebiet der sozialen Fürsorge und Wohlfahrtspflege ist von der stets vornehm geleiteten Fabrik vieles vorbildlich worden. — Möge auch weiterhin die Entwicklung des Unternehmens eine glückliche sein, dafür bürgt schon der Wahlspruch der Firma „Kast ich, so rost ich".

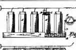
Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch
(Patentklasse 8.)

Schweizerisches Patent Nr. 56855. Ernst Reidal in Mannheim. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder. Einem aus getrockneten Schlachthausabfällen durch mechanische Behandlung aufgeschlossenen Fasergemenge werden vegetabilische Fasern beigemengt und das Gemenge wird kardiert zu einem Vlies, das alsdann in ein Schmelzbad gebracht und danach mit Albumin, dem man eine gesättigte Seifenlösung und die Geschmeidigkeit des Erzeugnisses fördernde Stoffe beigefügt hat, gesättigt. Hierauf wird das Vlies einem rauchenden Druck unterworfen, darauf gepreßt und zuletzt mit einer Kohlenwasserstoffemulsion imprägniert. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22.)

D. R. Patent Nr. 266453 vom 26. X. 1910. Alsock & Company Proprietary Limited in Melbourne. Verfahren zum Trocknen von Holz auf elektrischem Wege. Unionspriorität vom 5. XI. 1909. Die Erfindung betrifft das Trocknen von Bauholz auf elektrischem Wege. Man hat bereits vorgeschlagen, Stoffe pflanzlicher Herkunft auf elektrischem Wege zu trocknen, indem man den zu trocknenden Stoff zwischen dick



werden geordnet und diese in einem elektrischen Stromkreis eingeschaltet. Weiter hat man durch Elektrostromat Holz mit einem flüssigen Mittel behufs Erhaltung seiner Haltbarkeit imprägniert. Gemäß vorliegender Erfindung soll die Heizwirkung des elektrischen Stromes dazu verwendet werden, durch den hierdurch erzeugten Dampf aus einem Teile des Saftes einen inneren Druck hervorzurufen, wodurch ein Oeffnen und gewaltsames Aufbrechen der Holzzellen erfolgt. Hierbei wird eine bedeutende Menge des in dem Holze enthaltenen Saftes ausgetrieben, während der Rest durch natürliche Mittel schnell und gleichmäßig austrocknet, da durch das Oeffnen der Zellen die Luft leichter Zutritt in das Innere des behandelten Holzes hat. Gleichzeitig mit dem Trocknen des Holzes kann man auch eine Imprägnierung desselben verbinden. Wenn, wie dies in Fig. 1 und 2 gezeigt ist, eine flüssige Elektrode zur Behandlung von dünnen Holzblöcken A benutzt wird, so stellt man diese auf recht in einen flachen Trog B aus Holz oder Metall und zwar in geeigneter Weise isoliert auf. Dieser Trog enthält die flüssige Elektrode, während ein an einer Umfangskante geschärfter Metallring C in das obere Ende des Blockes eingetrieben wird, um so einen Napf zu bilden, der ebenfalls zum Teil mit der flüssigen Elektrode gefüllt ist, wobei der am oberen Ende des Holzblocks den Boden des Napfes bildet. Drähte D an deren Enden Kohleplatten E befestigt sind, tauchen in die Flüssigkeit ein, welche aus gewöhnlichem Regenwasser oder aus einer Lösung aus Soda, Eisensulfat, Kupfersulfat oder einem anderen geeigneten Elektrolyt besteht, der auf Holz konservierend wirkt. Wenn der Saft des Holzes durch den elektrischen Strom ausgetrieben ist, kann man Lösungen von Harz, Zucker oder Kreosot in die Gefäße eingießen. Mittels eines in den Strom eingeschalteten Amperemeters wird die in dem Holze enthaltene und durch den durchtretenden Strom ausgetriebene Feuchtigkeit angezeigt. Steht der Amperemeter auf Null, so ist dies ein Beweis, daß die ganze Feuchtigkeit ausgetrieben ist. K.

D. R. Patent Nr. 256 561 vom 22. 6. 1912. Max Lagus in Nürnberg. Verfahren zur Vertilgung von Holzschädlingen und zur Verhinderung des Anfalles neuer Schädlinge. Die vorliegende Erfindung bezweckt die Konservierung von Holz durch ein Mittel, welches nicht nur für alle Pflanzenschädlinge gleichzeitig welcher Art, gleichen Vorteil hat und erfolgreich zu verwenden ist, sondern auch dauernd seine konservierende Wirkung auszuüben vermag, wobei auch die Billigkeit des vorliegenden Mittels in Betracht kommt. Ein solches Holzkonservierungsmittel erhält man dadurch, daß man einem Aluminiumsalz in Gegenwart von einem Zinksalz Alkalien zusetzt. Das entstehende Doppelhydroxyd (Zinkaluminat) wird durch Zusatz von überschüssigem Alkali (Natron) wieder aufgelöst. Mit der erhaltenen Flüssigkeit werden Hölzer die zu konservierenden Hölzer bestrichen oder besser imprägniert, welche dadurch dauernd gegen Einwirkung von Pflanzenschädlingen geschützt sind. Es ist bekannt, als Holzkonservierungsmittel Natriumaluminat zu verwenden. Dieses Salz zeigt aber den Nachteil, daß es sich bekanntlich, auf das Holz zerstörend wirkenden Bakterien gegenüber indifferent verhält. Dagegen vernichtet das Natriumzinkaluminat alle holzzerstörenden Bakterien und gewährleistet dadurch eine dauernde Konservierung was jedenfalls auf die Doppelwirkung von Zink und Aluminium zurückzuführen ist. Außerdem zeigt dieses Konservierungsmittel den Vorteil, daß das Holz in einer einzigen Operation zugleich auch feuersicher gemacht werden kann. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55 161. Dr. Conway Freiherr von Girsewald in Halensee-Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Leim. Das Rohmaterial (Knochen) wird zunächst während einer kurzen Zeit bei hohem Druck gedämpft, dann aber durch sofortige Entleerung des Apparates unter gleichzeitigem Zuströmen geringer Mengen von Dampf sehr rasch auf eine für den gebildeten Leim nicht mehr schädliche tiefere Temperatur gebracht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56 050. Moritz Flendel in Wien. Verfahren der Behandlung von ausgegerbtem Leimleder (Hautmaterial). Um das Leimleder für die Gelatine- oder Leimfabrikation vorzubereiten wird es zwecks Entfernung des Haares in frischem (nassem) oder auch bereits getrockneten, jedoch stets ungegerbten Zustand vor der Behandlung mit Kalkmilch mit einer wasserlösliche Salze bildenden, entsprechend verdünnten Säure (Salz- Schwefelsäure) behandelt, um die sonst unausbleibliche Verleimung zu verhindern. K.

Belgisches Patent Nr. 2972/1912. Heinrich Kaesling in Stettin-Ziegenort. Holzimprägnierungsverfahren. Das Holz wird mit den üblichen Imprägnierungslösungen denen Chromsäure oder ihre Salze zugesetzt worden getränkt. K.

Britisches Patent Nr. 5106/1912. Albert Egledtin und Engelbert Sennhof in Basel. Verfahren zum Verbinden von Glas, Porzellan, Steingut und dgl. mit ebensolchen Stoffen oder Metallgegenständen. Man wendet eine Legierung von 650 Teilen Blei, 333 Teilen chemischen reinem Zinn und 300 Teilen Wismuth an. K.

Britisches Patent Nr. 10 373/1912 (Französ. Patent Nr. 442 057). James Millon Nail in Toronto (Canada). Verfahren zur Herstellung von Leim oder Leimverbindungen. Aus einer Leimlösung fällt man mit Säure Chondrin und aus der nach dem Filtrieren übrig bleibenden Flüssigkeit Glutin. Schließlich mischt man das Chondrin und Glutin. K.

Britisches Patent Nr. 16 840/1911. Franklin Herbert Salbflesch in Babylon (New York). Verfahren zur Herstellung eines Leimes. Gewöhnliches (rügendampftes) Albuminanmehl wird mit entwässertem Magnesiumsulfat gemischt. Man dampft auch das Gemisch der Salzlösungen bis zur Sirupkonsistenz ein. K.

Britisches Patent Nr. 16 913/1911. Émile Désiré Soledays in La Vesinet (Frankr.). Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Man mischt kalt ein Gemisch von stickstoffhaltigen Substanzen (Kasein) mit einer Alkalilösung in Gegenwart von Tannin mit einer Leimlösung oder dgl. Gummilösung (Acetylen Gemisch aus Leinöl und Schwefelsäure für die Haut verbessert) und einer Lösung von Zellulosederivaten, trocknet, kalandert und verarbeitet es weiter. K.

Britisches Patent Nr. 15 783/1912 (Französisches Pat. Nr. 443 275). Adrien Pinel in Le Hoelme (Seine Inférieure). Verfahren zur Herstellung von Gummi oder Sodaleim aus Johannisbrotkernen. Die Kerne werden entkeimt mit Hilfe von Alkalikarbonat- oder -sulfidlösungen, dann getrocknet eventuell gebleicht und dann in einer Bernstein- oder Kornmühle gemahlen; darauf werden sie getrocknet, gepulvert und mit Hilfe geeigneter Zuckerarten (Honig, Melasse, Invertzucker) löslich gemacht. Die eventuell mit einem Antiseptikum versetzte Mischung wird mit Wasser homogenisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56 662. Samuel Hallenberger in Olen-Pest und Bernat Gerdeniet in Kaspolnikfalvy (Ungarn). Verfahren zum Imprägnieren von Langholz. Die Mantelfläche des Werkstückes wird nur dem Imprägnieren mit Oeffnungen versehen, ohne dabei die Fasern des Holzes zu zerstören. Eventuell versieht man nur die der Fäulnis vorzugsweise ausgesetzten Teile des Holzes mit Oeffnungen oder in verstärktem Maße. K.

Französisches Patent Nr. 443 998. Heinrich Carle und Louis Zdart. Verfahren zum Auflösen von Zelluloid und Wasserglas oder dgl. Man wendet ein Gemisch von Zelluloid, Harz, Alkohol, Essigäther und eventuell Rizinusöl an. K.

Französisches Patent Nr. 441 063. Charles Mincallet. Verfahren zur Herstellung eines ständig feuchtbleibenden Leimes. Zu einer konzentrierten Leimlösung setzt man ein in Wasser sehr leicht lösliches Metallsalz oder einen hygroskopischen Salzes (Chlorkalzium, Chlorzink, Magnesiumchlorid) hinzu. K.

Französisches Patent Nr. 445 279. Hide Ite Leather Co. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels zur Lederpappe Fabrikation. Man stellt zunächst eine dicke Paste aus Zellulose mit Hilfe eines Salzsäure-Schwefelsäuregemisches her und füllt die gebildete Hydrozellulose mit Natriumbichromat oder einem anderen Chromsalz. Hierauf mischt man den Niederschlag mit Lederabfällen oder Lederfasern. Es bildet sich alsdann Lederpappe. K.

Französisches Patent Nr. 446 098. Stolze Erdwerke und Edmund Linde. Verfahren zur Verbesserung von Holz und dgl. Die Oberfläche des Holzes werden aufgerauht und dann wird das Holz mit einem Gemisch von Mineralsalzlösungen einem Bindemittel und undurchlässigen und feuersicheren Lösungen behandelt. Das Gemisch wird in Dampfform unter Vakuum und Druck zur Einwirkung gebracht. K.

Französisches Patent Nr. 446 516. Hendrik Daddelden. Verfahren zum Bedr. und Sodtil für Bedachungen u. dgl. anzuwendender zu machen. Die Materialien werden in eine Lösung von Kochsalz und Salmiak, dann in eine ammoniakalische Suspension von Gips und Flußspatsäure getaucht und nach jedesmaligem Eintauchen in die Flüssigkeiten getrocknet, worauf sie beiderseits in eine flüssige Asbestpaste getaucht und wieder getrocknet werden. Schließlich kann man zwischen diese so präparierten Stoffe noch Schlackenwolle oder andere nicht entzündbare Materialien einlagern. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 029 737. Jonas W. Aylsworth in East Orange (N.-J.). Verfahren zur Herstellung

stoffe aus Phenol und Formaldehyd. Man erhitzt Phenol oder dgl. in einem geschlossenen Kessel, leitet alsdann dampfförmigen Formaldehyd in das flüssig gewordene Phenol, unterbricht die Zuführung des Gases, wenn nur noch geringe Mengen freien Phenols vorhanden sind, öffnet den Kessel und erhitzt das erhaltene Produkt zwecks vollständiger Entwässerung. Das neue Produkt kann als (Japan-)Lack Verwendung finden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1029800. Carleton Ellis in Leonia (New York). Holzkitt. Der Kitt besteht aus einem Gemisch von Holzöl mit anderen Oelen und Kreide. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1030090. Georg B. Hunter in Dannemor (Alabama). Bindemittel. Das Produkt besteht aus Zusätzen: Wasser, Wasserglas, Gips, Zinkoxyd und Kochsalz. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1030098. Roy Alfred Plumb in Detroit (Michigan). Verfahren um Kitt wasserdicht zu machen. Man mischt eine geringe Menge Ammoniak oder einer in Wasser unlöslichen Seife und verwertet das erhaltene unmerklich mit Wasser leicht mischbare Produkt mit dem plastischen Material. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1041387. William Hayden in Chicago. Verfahren zum Zusammenkleben von Holzplatten. Man nimmt die eine Platte und bestreut sie nach dem Anfeuchten mit einem Bindemittel (wie Wasserglas), das in kaltem Wasser unlöslich ist, legt dann die zweite Platte darauf und erhitzt das Ganze unter Druck. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1041681. Friedrich Seidenschnur in Charlottenburg und Julius Dadol in Halensee-Berlin. Lösung und Verfahren zur Holzkonservierung und -feuersicherung. Das Holz wird mit Lösungen von Ammonsalzen, Magnesiumsalzen und Salzen der α-Naphthalinsulfosäure nacheinander oder mit Gemischen derartiger Salzlösungen imprägniert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1041682. Friedrich Seidenschnur in Charlottenburg und Julius Dadol in Halensee-Berlin. Lösung und Verfahren zur Holzkonservierung und Feuersicherung. Das Holz wird mit Lösungen von Ammonsalzen, Magnesiumsalzen und Salzen von Nitronaphthalinmono- oder -disulfosäuren nacheinander oder mit Gemischen oder dieser Salzlösungen imprägniert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1042664. Maudes Kalde und Wilhelm Jenauf in Ofen-Pest. Verfahren zum Konservieren der in die Erde gesteckten Körper. Die Umgebung des in der Erde befindlichen Gegenstandes (Pfähle) wird mit einem in Wasser nicht löslichen Konservierungsmittel (Kohle) imprägniert. K.

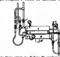
Amerikanisches Patent Nr. 1043582. Carl J. Feller in Zürich. Verfahren zum Konservieren und Färben von Holz. Man verwendet ein Gemisch eines Petroleumdestillates (bei 100—165° gewonnen) und einer Farbstoffes zum Imprägnieren, indem man damit das Holz bei der Siedetemperatur der Flüssigkeit unter Ueberdruck behandelt. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 255786 vom 27. 1. 1910. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. Es wurde gefunden, daß sich Butadien, seine Homologen und Analogen und Gemische solcher Verbindungen durch die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen, insbesondere von Alkaliverbindungen des Alkali- und Erdalkalimetalle und des Magnesiums oder deren Zinkalkyl-Doppelverbindungen, in ausgezeichneter Weise zu kautschukähnlichen Produkten polymerisieren lassen. Schon in der Kälte tritt die Polymerisation in verhältnismäßig kurzer Zeit ein; durch Erwärmen wird der Vorgang noch weiter beschleunigt. Beispiel: 20 Teile Isopren werden mit 4 bis 5 Teilen der Doppelverbindung aus Zinkäthyl und Natriumäthyl im verschlossenen Gefäß bei Luftabschluß geschüttelt oder gerührt. Schon nach wenigen Stunden ist eine erhebliche Volumenabnahme und Verdickung der Masse eingetreten. Sobald diese ihr Maximum erreicht hat, wird in üblicher Weise aufgearbeitet. K.

D. R. Patent Nr. 256413 vom 1. XI. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines kautschukartigen, als Kautschukersatz brauchbaren Produkts. Zusatz zum Patent Nr. 250920. Durch das Patent 250920 ist ein Verfahren zur Darstellung eines technisch wertvollen, als Kautschukersatz brauchbaren Produkts geschützt, das darin besteht, daß man das von Kondakow im Journal für praktische Chemie, Bd. 64, S. 109/110 beschriebene Polymerisationsprodukt aus β-γ-Dimethylerythren mit alkalischen Mitteln behandelt. Es wurde nun gefunden, daß man zu einem brauchbaren Material gelangt, das keiner weiteren Bearbeitung mehr bedarf, wenn man die alkalischen Mittel schon bei der Bildung des genannten Polymerisationsproduktes anwendet. Zweckmäßig kann man auch hier die Polymerisation unter Zusatz des fertigen Produktes gemäß dem Verfahren des Patents 254371 ausführen, wobei man zweckmäßig von vornherein schon bei Gegenwart der alkalischen Mittel gewonnenes Polymerisationsprodukt verwendet. Das so erhaltene Produkt kann ebenso wie das nach dem Hauptpatent 250920 erhältliche nach dem Verfahren des Patents 235180 vulkanisiert werden. Das vorliegende Verfahren betrifft die Behandlung der schon fertig gebildeten Produkte und hat mit dem Polymerisationsvorgang selbst nichts zu tun. Die Polymerisation verläuft gerade so, als wenn die Base nicht vorhanden wäre. Ihr Einfluß erstreckt sich nur auf das fertige Produkt, das dichter wird. Es wird hierbei ein anderes Produkt erhalten als durch Polymerisation des β-γ-Dimethylerythrens in der Wärme. Der bei letzterem Verfahren angewandte Zusatz von alkalischen Reagenzien hat hierbei lediglich den Zweck, die Bildung von Nebenprodukten bei der Polymerisation einzuschränken. Beispiel: 1000 Teile β-γ-Dimethylerythren werden mit 5 Teilen Anilin versetzt und der Autopolymerisation überlassen. Das nach einiger Zeit gebildete, weiße kautschukartige Produkt ist haltbar und läßt sich gut vulkanisieren. K.

Britisches Patent Nr. 22026 v. J. 1911. The Dunlop Rubber Co. und Jack Higson Worthington in Birmingham. Vorrichtung zum Pressen von Gummiwaren und ähnlichen Gegenständen. Die Vorrichtung besteht aus zwei hohlen Preßplatten A B und einem Zwischenring C. Alle drei Teile sind auf der einen Seite (in der Figur links) mit Rohren versehen, durch die Dampf oder Kühlwasser zugeleitet werden kann. Auf der entgegengesetzten Seite sind Ableitungsrohre angeschlossen; derjenige des Ringes C ist durch ein Rohr C' mit einer Saugpumpe verbunden. Die Arbeitsweise der Vorrichtung ist folgende: Auf die nach unten bewegte Preßplatte B werden die Ballformen aufgesetzt, hierauf



wird die Platte mittels des Kolbens B' angehoben und gegen den Ring C gepreßt. Dichtungsscheiben D und D' auf der oberen und der unteren Seite der Ringes bewirken hierbei einen dichten Abschluß des aus den drei Teilen A B C gebildeten Raumes. Dieser wird sodann an die Leitung G angeschlossen und luftleer gepumpt, worauf Dampf in die Platten A und B geleitet und letztere stärker angepreßt wird. Nach einer gewissen Zeit wird der Dampf abgelassen, in die Platten, sowie der Ring C Kühlwasser geleitet und endlich werden die Bälle aus den Formen entnommen. H.

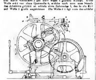
Britisches Patent Nr. 24200 v. J. 1911. William Coulson in Manchester und Herbert Bridge (David Bridge & Co. Ltd.) in Castleton (Lancaster). Vorrichtung zum Vulkanisieren gummierter Stoffe. In einem Raum 1 ist ein Gestell 2 zur Aufnahme von Stoffrollen 3, 3' angeordnet, auf dem befindet sich eine aus Führungswalzen 4, 4 und einem Abstreifer 5 bestehende Vorrichtung zum gleichmäßigen Auftragen von Kartoffelmehl oder dergl. auf den Stoff. In einem Raum 7 neben dem Raum 1 ist eine Kammer 8 angeordnet, die oben eine Heizplatte 9 und unten



eine Heizplatte 10 trägt und an beiden Enden mit Platten verschlossen ist, welche einen Schlitz zum Hindurchgang des Stoffes aufweisen. Rollen 14 an der Kammer dienen zur Führung des Stoffes. Hinter der Kammer 8 befindet sich in einem Gehäuse 11 eine Walzenbürste 12, außerdem sind eine Führungswalze 14 und mehrere Rollen 15, 16 angeordnet. Vor der Kammer 8 steht ein Gestell 17, an dem in Führungen 18 ein Trog 19 mit Vorkühlvorrichtung und einer Auftragrolle 20 verschoben werden kann. Die Kammer 8 trägt noch ein Abzugsrohr 21 mit Drosselklappe, unter ihr ist ein Ventilator 22 vorgesehen. Nach dem Aufbringen einer Mehlschicht läuft der Stoff über die Heizplatte 9 entlang, wobei etwa vorhandene Reste des beim Streichen benutzten Lösungsmittels verdampft werden, gelangt über Rolle 14 und Trommel 16 in das Gehäuse 11 und wird über die Bürstenwalze 12 geführt und zwar mit der eingepuderten Seite nach unten, so daß das zuviel aufgetragene Mehl entfernt wird. Unter Rolle 14 verläßt der Stoff das Gehäuse 11 und tritt durch den zwischen den Rollen 15 vorhandenen Schlitz in die Kammer 8

ein, welche in der Länge nach durchläuft. In dieser Kammer sind einige flache Schalen aufgestellt, welche Chlorschwefel enthalten, der infolge der Heizung der Kammer durch die Rohre [illegible] verdampft. Durch die Chlorschwefeldämpfe wird die Vulkanisierung des Stoffes [illegible]. Der Stoff wird [illegible] der Rolle 22 aus dem Raum 7 herausgeführt und auf Rolle 3 aufgewickelt. Bevor nun sich die endgültige Vulkanisation erfolgt, kann der Stoff [illegible] oder in anderer Weise bearbeitet werden. Er wird sodann wieder unter Rolle 23 in den Raum 7 hineingeführt und über die in den Trog 1d eintauchende Rolle 20 geführt, so daß die im Trog befindliche Vulkanisierlösung auf den Stoff gebracht und die Kautschukschicht völlig vulkanisiert wird. Hierauf läuft der Stoff unterhalb der Decke 10 entlang, wo die vom Stoff ausgehenden Chlorschwefeldämpfe durch den Ventilator 22 abgesaugt werden, wird über Walze 16 in das Gehäuse 11 geführt, dort [illegible] von der Walze 12 gebürstet und gelangt über Rolle 11 in die Kammer 8. In dieser sind [illegible] mit Ammoniak oder einem anderen Stoff getränkte Tücher aufgehängt, um die letzten Reste des Chlorschwefels zu beseitigen. Sodann wird der fertige Stoff auf Rolle 2 aufgewickelt. Damit die Arbeiter den Raum 7, welcher schädliche Chlorschwefeldämpfe enthält, nicht zu betreten brauchen, wird der Trog 1d von außen gehoben und gesenkt; ebenso wird das Chlorschwefel bei diesen Bewegungen des Troges durch ein Rohr [illegible] außen zugeleitet oder nach außen abgeführt. Um die richtige Einstellung der Rolle 20 beobachten zu können, ist in der Wand des Raumes 7 ein Fenster angeordnet. H.

Brit. Patent Nr. 20 [illegible]. J. 1912. Robert Kelrigan (David Bridge & Co. Ltd.) in Castleton (Lancashire). Maschine zum Waschen und Kneten von Kautschuk. Die Stellvorrichtung für die Walzen ist in die Mitte der Walze verlegt und besteht aus Schneckenrädern 1, welche auf die [illegible] Schrauben 2 aufgesetzt sind und durch Schnecken 3 auf einer Welle 4 gedreht werden. Diese Welle wird von einer Querwelle 6, welche nach vorn zum Stande des Arbeiters geführt ist, mittels eines Zahnradgetriebes 5, das in ein Rad auf Welle 4 greift, angetrieben. Die Welle 4 liegt vorn das [illegible]



Handrad 7. Um die Walze nur an einem Ende einstellen zu können, ist die Welle 4 in zwei Teile geteilt, welche durch eine Kupplung verbunden werden können. Diese Kupplung wird mittels eines Hebels 8 ein- und ausgerückt, welcher mit einer durch die hohle Welle 4 geführten Stange 9 ... die am vorderen Ende mittels eines Handgriffes 10 gedreht werden kann. Diese Anordnung der Stellvorrichtung läßt die andere Seite der Maschine völlig frei, so daß der Arbeiter in keiner Weise durch quer vor den Walzen laufende Wellen behindert ist. Bei Walzwerken mit waagerecht liegenden Walzen ist die Stellvorrichtung an der Vorderseite der Maschine belassen. Die Schneckenräder auf den Stellschrauben greifen in Schnecken, welche [illegible] mit den Gestellböcken gelagert sind. Jede Schnecke trägt außen ein Kettenrad, das durch eine Kette mit einer Querwelle und der [illegible] Kupplung verbunden ist, welche so tief gelagert ist, daß der Walzenraum frei zugänglich ist. Zum Antrieb dient ein Handrad, das auf die eine etwas verlängerte Schneckenwelle aufgesetzt ist. H.

Belgisches Patent Nr. 253[illegible]. Nathanael Jean[illegible] in Mannheim. Neue wasser- und hitzebeständige Masse. Die Masse besteht aus Asbest, einem geeigneten Bindemittel (Dammargummi in Terpentin gelöst), Mangan[illegible], chinesischem Holzöl oder Tungöl. Damit überzogene Körper setzt man erforderlichenfalls der Einwirkung von Formaldehyd aus und überzieht sie schließlich noch mit einem mit Schellack imprägnierten Gewebe. Die Masse eignet sich gut zum Ueberziehen dünner Hähne. K.

Belgisches Patent Nr. 25[illegible]. Francois Labrall in Villeurbanne (Rhône) und Marcel [illegible] in Lyon. Verfahren, um Kasein zur Herstellung von Kämmen [illegible] großer Haltbarkeit geeignet zu machen. In dem plastisch gemachten Kasein wird nach Zusatz einer geringen Menge Salpeter-

säure (2 pro 1000) eine Fixation hervorzurufen, entsteht man es der Einwirkung eines Härtungsmittels unterwirft. K.

Französisches Patent Nr. 16[illegible] (Zusatz zum Patent Nr. 41[illegible]). Maria Joseph Michel Bouillort. Anwendung des Leimes aus der Stachelpalme und des Tetrachlorkohlenstoffs bei der industriellen Behandlung von Kautschuk, Gummi und Guttapercha. Tetrachlorkohlenstoff dient als Lösungsmittel für Kautschuk, Gummi und Guttapercha. K.

Französisches Patent Nr. 16[illegible] (Zusatz zum Patent Nr. 41[illegible]). Maria Joseph Michel Bouillort. Anwendung des Leimes aus der Stachelpalme und des Tetrachlorkohlenstoffs bei der industriellen Behandlung von Kautschuk, Gummi und Guttapercha. Tetrachlorkohlenstoff dient zur Extraktion von Kautschuk, Gummi und Guttapercha. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. [illegible] Verfahren zur Herstellung eines elastischen Produktes. Man erhitzt vegetabilisches oder animalisches Oel, Harz und ein Hypochlorit [illegible], fügt dann Gemisch Schwefel oder eine Schwefelverbindung (wie z. B. ein Polysulfid) zu, bringt es in Pulverform und erhitzt letzteres auf eine mittlere Temperatur (40° C.). K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. Lais Valangeon. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man unterwirft Stärke oder ähnliche Eigenschaften aufweisende andere Kohlehydrate der Einwirkung von Formaldehyd bei [illegible] C. K.

Französisches Patent Nr. 46 [illegible]. Wallace Appleton Beatty. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Die Massen werden aus einem Zellulosederivat (Nitrozellulose, Azetylzellulose) und einem Kondensationsprodukt des Azetons oder seiner Homologen mit Phenol oder seinen Homologen (Dioxydiphenyldimethylmethan) hergestellt. K.

Französisches Patent Nr. 11 [illegible]. [illegible] Thomas, Kuhn, Cave von R. Cie. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man erhitzt Schwefelchlorür [illegible] einem Oel [illegible] und fügt es dem Gemisch Schwefel [illegible]. K.

Französisches Patent Nr. 448[illegible]. Georges Raynaud. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man unterwirft [illegible] Kautschuk, verlängten Terpentinöl der Einwirkung von siedendem Wasser. K.

Amerikanisches Patent 1 0[illegible]. James W. Aylsworth in East Orange (N.-J.). Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man mischt einem schmelzbaren Phenolkondensationsprodukt Hexamethylentetramin und ein organisches Säureanhydrid bei, worauf man die Masse erhitzt. E.

Amerikanisches Patent Nr. 1 [illegible]. Glenn H. Willis und Benjamin F. [illegible] in Chicago. Verfahren zur Herstellung künstlichen Kautschuks. Rohkautschuk wird mit einem Farbstoff und mit in der Hitze Gase entwickelnden Stoffen verarbeitet und mit Dampf unter Druck erhitzt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Bayerische Zelluloidwarenfabrik vorm. Albert Wacker A.-G. Nürnberg. Die Generalversammlung setzte die Dividende auf 6 Proz. fest. Ueber den Geschäftsgang teilte die Direktion mit, daß in den beiden ersten Monaten des neuen Geschäftsjahres die Umsätze eine nicht unwesentliche Steigerung erfahren hatten. Es sei eine große Anzahl neuer Artikel produziert worden, die zum ersten Mal auf der bevorstehenden Leipziger Messe gezeigt werden sollen und von denen sich die Verwaltung sehr gute Erfolge verspricht. Bei einem glatten Verlauf der politischen Verhältnisse sei, soweit sich bis heute schon voraussehen läßt, für das laufende Jahr kein ungünstiges Resultat zu erwarten.

Delmenhorster Linoleumfabrik (Ankermarke), Delmenhorst. Nach dem Bericht für 1912 haben die Preisvereinbarungen zwischen den deutschen Linoleumfabriken während des abgelaufenen Jahres zum Nutzen der gesamten Linoleumindustrie bestanden und wurden auch auf Grund eines Kontingentierung des Inlandsabsatzes ausgebaut. Der [illegible] Absatz des vergangenen Jahres sei befriedigend gewesen. Nach Mk. 260532 (i. V. Mk. 216 277) Abschreibungen beträgt einschließlich Vortrag von Mk. [illegible] (Mk. [illegible]) der Reingewinn Mk. 1 [illegible] (Mk. [illegible]), aus dem, wie bereits gemeldet, 28 (i. V. 25) Proz. Dividende verteilt und Mk. 115[illegible] vorgetragen werden. Nach der Bilanz sind bei Mk. 3,16 Mill. Aktienkapital und Mk. 1,25 (1,33) Mill. Anleihe die Immobilien mit Mk. [illegible] (Mk. [illegible]) bewertet. Den Buchschulden von Mk. [illegible] Mill. stehen an Debitoren Mk. 1,44 (1,32) Mill., an Kasse, Wechseln, Wertpapieren und Effekten Mk. 1,65 (0,76) Mill. und an Vorräten Mk. 3,20 (3,35) Mill. gegenüber. Die Reserven werden mit [illegible] Mk. 1,60 Mill. aufgeführt. Auch im laufenden Jahre sei der Absatz befriedigend.

Fabrique de Soie Artificielle de Tubize (Belgien). An Betriebsgewinn ergaben sich für 1912 Frs. 3 [illegible] gegen Frs. 2 [illegible] [illegible] [illegible] Frs. [illegible] Wiedereingang von Prozeßkosten [illegible] Frs. 1 [illegible] wurden zu Abschreibungen verwandt. Die Dividende beträgt Frs. 12[illegible] (i. V. Frs. 2[illegible]) auf die Frs. 2 Mill. Vorzugs-

aktien von je nom. Frs. 60 und Frs. 10 (Frs. 20) auf alle 14 000 Stück gewöhnliche Aktien und erfordert Frs. 840 000 (Frs. 1 380 000). Aus Vorjahren wurden aus dem Verkauf von nom. Frs. [illegible] zu 480 Proz. Frs. 3 335 000 erlöst, die zu Abschreibungen verwendet wurden.)

Technische Notizen.

Ueber Kuproid der Firma Wassermann & Jaeger. In letzter Zeit ist ein interessantes Verfahren der Firma Wassermann & Jaeger, Chem. Fabrik in Kalk bei Köln bekannt geworden zur Herstellung von Kupferoxydul-Ammoniak und Zelluloselösungen für Kunstseidezwecke. Ueber die Herstellung von Zelluloselösungen nach dem Kupferverfahren wurde schon mehrfach und eingehend in dieser Zeitschrift gesprochen. — Das neue Verfahren besteht im wesentlichen aus folgenden Zusammensetzungen und Anordnungen: Kuproid ist ein auf chemischem Wege nach einem Spezialverfahren der Firma dargestelltes Kupferpräparat. Die Zelluloselösungsfähigkeit wird nun mit diesem Produkt in der Weise bewirkt, daß man das gefällte Kupferpräparat in Pulverform in eine Ammoniakflüssigkeit einbringt und die Oxydation und Metallammoniumverbindung auf bekannte Weise durch Preßluft erzeugt. Die Vorteile der neuen Einrichtung bestehen darin, daß 1. die aus Abfällen der Textilchemischen auf chemischem Wege wiedergewonnenen Kupferoxyde Verwendung finden können, 2. daß das gefällte Metall in der Ammoniakflüssigkeit — im Vergleich zu Kupferstückchen oder Kupferspänen — eine möglichst große Angriffsfläche darbietet, ja sogar in verhältnismäßig kurzer Zeit in Lösung gehen und Metallammoniumverbindungen von hohem Kupfergehalt und großer Lösungsfähigkeit der Zellulose liefern. Im Vergleich zu den bekannten Verfahren wird hier die Herstellungszeit bedeutend abgekürzt. 3. besteht ein weiterer Vorteil des Verfahrens darin, daß durch die energische Oxydation und abgekürzte Herstellungszeit viel kleinere Quantitäten Preßluft nötig sind, also eine geringere Wärmeentwicklung stattfindet und weniger gekühlt werden muß. Bekanntlich wird bei älteren Verfahren durch die zur Oxydation nötige Preßluft während der Herstellungsdauer 14—20 % Ammoniakgas aus der Flüssigkeit mitgerissen und in verschiedenen Apparaten zum Teil wiedergewonnen, was mit Kosten und Verlusten verbunden ist. Auch diese Nachteile sind in vorliegendem Verfahren viel weniger vorhanden; 4. besteht in der neuen Einrichtung — wovon Fig. 1 eine beispielsweise Anordnung darstellt — ein letzter Vorteil des Verfahrens, indem nicht mehr wie bis jetzt, ein Lösungsmittel nach dem andern, sondern Kupferoxydulammoniak fortlaufend und ununterbrochen hergestellt werden kann. An Hand umstehender Zeichnung sei das Verfahren des näheren erläutert. Die im Behälter A enthaltene Ammoniakflüssigkeit wird durch das Rohr 1 in den Reaktionsapparat B eingeführt. Dieser Apparat enthält Kuproid in Pulverform, ist als Rührwerk ausgebaut und mit einer Kolonne C versehen. Rührwerk und Kolonne sind mit Doppelmantel BK umgeben, um durch Kühlen die bei solchen chemischen Reaktionen erzeugte Wärme abzuleiten. Die Preßluft tritt durch das Rohr 2 unten in den Kupferoxydulammoniakbehälter B, C und erzeugt durch Oxydation in kurzer Zeit eine Oxydulammoniumverbindung von für Zelluloselösung geeigneter Konzentration. Die Einwirkung des Rührwerkes E und der Preßluft beschleunigen die Reaktion, indem das Kupferpräparat mit der Ammoniakflüssigkeit innig gemischt wird und in Pulverform der Flüssigkeit eine möglichst große Fläche darbietet, sogar in kurzer Zeit in Lösung geht. Während durch die Leitung 1 und ein genau einstellbares Ventil F aus dem Reservoir A stets Ammoniakflüssigkeit unten in den Apparat B, C fließt, läuft oben durch das Rohr 4 das erzeugte Kupferoxydulammoniak in die zweite Kolonne G. Die Preßluft tritt aus dem Reaktionsapparat B, C durch die Leitung 4 aus und mündet weiter in den zweiten Apparat G. Die Anordnung hat folgenden Zweck: Durch die Wirkung der Rührkolonne E und der Preßluft wird das Kuproidpulver in der ganzen Ammoniakflüssigkeit verteilt und es werden zum Teil noch ungelöste Kupferpartikelchen beim Abfluß der Kupferoxydulammoniaklösung in G mitgerissen. Der zweite Apparat G soll nun die Lösung dieser feinen Teilchen vervollständigen und die auch hier noch ungelösten Kupferoxydule sollen sich nachher in der Kolonne absetzen können. Deswegen tritt die von B kommende Preßluft nicht am Boden, sondern in einer gewissen Höhe durch das Verteilrohr 4 in Apparat G ein. Derselbe Zweck soll durch die Kolonnen H, HI, HII erreicht werden. Die aus G durch die Leitung 6 abfließende fertige Kupferoxydulammoniakflüssigkeit wird in die Behälter H, HI, HII geführt, verweilt dort einige Zeit, so daß die in letzter Suspension verbliebenen nicht vollständig gelösten Kupferoxydule sich mit den schweren Körpern J, JI, JII am Boden der Gefäße H, HI, HII absetzen, dort von Zeit zu Zeit entfernt und beim Nachfüllen des Apparates B, C dem frischen Kuproid beigemischt werden. Nach dieser Abklärung gelangt durch die Leitung 8 in den Reservebehälter K fertige oxydulreiche Zelluloselösungsmittel. Der Apparat G dient zweckmäßig zum Kühlen während der Oxydation mit einem Doppelmantel L versehen sein. Durch die Leitung 7 erfolgt der Austritt der Preßluft, die zu den Wiedergewinnungsanlagen geführt wird. Bei der Herstellung von Kupferoxydulammoniak müssen von Zeit zu Zeit Proben genommen werden, um die Oxydation zu verfolgen, die Konzentration der Flüssigkeit festzustellen und zu den Reaktionsprozeß rechtzeitig abbrechen zu können. Bei den älteren Verfahren, die eine Herstellungsdauer von 16—22 Stunden in Anspruch nehmen, ist es leichter den Arbeitsvorgang zu überwachen, als bei vorliegendem Verfahren, wo die nötige Konzentration nach kurzer Zeit schon eintritt. Aus diesem Grunde und besonders um ununterbrochen Kupferoxydulammoniak herstellen zu können, wird hier die Kontrolle der Oxydation fortgesetzt durch einen geeigneten Apparat ausgeführt. Zu diesem Zweck ist auch dem Kupferoxydulammoniak Abschlußrohr 6 zwischen dem Apparat G und den Klärungsbehältern H, HI, HII ein kleines Gefäß M eingeschaltet, in welchem ein mit großer Skala versehenes Aräometer N schwimmt. Dieser Apparat führt die Kontrolle der Oxydation aus und soll die Stärke der Konzentration der herausfließenden Flüssigkeit regulieren. Um dies auszuführen, ist das Aräometer als elektrischer Kontaktapparat ausgebildet und mit dem Ammoniakzuflußventil F verbunden. Letzteres wird also je nach dem Kupfergehalt der Lösungsmittels mehr oder weniger geöffnet, eventl. bis zur nötigen Oxydation automatisch geschlossen. Diese Sicherheitseinrichtung ermöglicht die fortlaufende Herstellung einer Kupferoxydulammoniaklösung von gegebener Stärke. Nimmt z. B. die Konzentration der aus der Reaktionskolonne g austretenden Flüssigkeit ab, so wird das Aräometer sofort steigen, die zwei Metallstifte q, q werden sich berühren und im selben Moment wird der Ammoniakzufluß durch das Ventil F unterbrochen. Die Firma **Wassermann & Jaeger** liefert ihr **Kuproid** an Kunstseide- und Kunstlederfabriken die nach dem Kupferverfahren arbeiten. Nicht nur für diejenigen Fabriken, die Kupferoxydulammoniak aus Metallkupfer herstellen, hat dieses Produkt Interesse, sondern auch für diejenigen Firmen, die nach dem Kupferoxydhydratverfahren Zelluloselösungen bereiten; letztere gebrauchen Kupferoxydule zum Anreichern ihrer Lösungsfähigkeiten. Dies kann z. B. wie folgt geschehen. Nach dem Kupferoxydhydrat-Verfahren werden bekanntlich Zelluloselösungen hergestellt, indem man Kupfersulfat in Ammoniak löst und mit Aetznatron oder Aetzkali in geeigneten Mengen versetzt (Verfahren **Mannion Prud'homme**). Nun kann man aber den Kupfergehalt und erhöht auch die Zelluloselösungsfähigkeit solcher Flüssigkeiten erhöhen, wenn man zuerst Kuproidpräparat in Ammoniak bringt, einige Zeit bei ca. 2° C. gut mischt, wobei sich Kuproid löst, besonders wenn man Preßluft zuführt. In dieser schon sehr Kupferoxydulammoniakflüssigkeit wird nun Kupfersulfat gelöst und sodann, wie oben angegeben, Aetznatron zugegeben. d.

Hydraulische Rundblockpressen und Rundschneidmaschine für Zelluloidfabrikation der Firma Gauthier & Cie, Freiburg i. B. Zum Zweck der weiteren Verarbeitung wird die Zelluloidmasse in zähflüssigem Zustand zu Platten und Blöcken geformt. Die Formgebung der in der Regel zylindrischen Blöcke geschieht mittels hydraulischer Pressen. Diese finden dann in liegender und stehender Bauart Verwendung. Die Arbeitsweise ist bei beiden Arten grundsätzlich dieselbe, sie unterscheiden sich voneinander nur in Bezug auf das Einbringen des Zelluloids. Während bei der liegenden Presse die Zelluloidmasse zunächst auf einen Kern, die sogenannte Blockhälter,

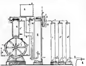




Fig. 1. Liegende Presse.

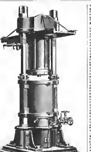


Fig. 3. Presse stehender Bauart.

aufgetragen und aufgewickelt und dann mit der Höhe wagrecht in den Zelluloidzylinder eingeführt wird, setzt man bei der stehenden Presse zuerst die Hauptdüse in die Mitte des Zylinders senkrecht ein und füllt den sich in dem bildenden Ringraum mit Stücken von Zelluloid aus (wodurch sich stets zusammenhält zur Anfertigung von Schildpatt eignet). Das so zu einem beiden zylindrischen Form gepreßte Zelluloid wird alsdann auf einer Rundschneidmaschine in Bänden, Platten und Stäbe verschiedener Länge und Stärke geschnitten. Zur näheren Kenntnis der erforderlichen Maschinen diene nachfolgende Beschreibung derselben. Die liegende Presse besteht im wesentlichen aus dem zwischen zwei wagrecht angeordneten Pressengestellen befindlichen Arbeitszylinder mit rückwärts angebautem Hilfszylinder, dem vor dem Preßzylinder liegenden Stoffzylinder, und der die Spindeln umschließenden und gleichzeitig den Zylinderdeckel tragenden, verschiebbaren Traverse. Das ganze ist auf einer gemeinschaftlichen Grundplatte aufgebaut. Der Stoffzylinder besteht aus einem gußeisernen Mantel und einem in diesen eingezogenen Stahlzylinder. Der dazwischen liegende Raum zwischen den beiden Zylindern dient zur Anwärmung und Abkühlung der Zelluloidmasse. Ebenso ist der vordere in den Stoffzylinder eintretende Teil des Preßkolbens, wie die Traverse und ferner die Blockhülse zum Heizen und Kühlen eingerichtet. Infolge der dünnen Wandung dieses Teils tritt die Heizwirkung verhältnismäßig rasch ein. Das hydraulische Teil der Presse ist mit besonderen Absperrvorrichtungen und Ventilen versehen, die durch eine Rohrleitung mit einer Akkumulatorenanlage verbunden werden. Der Betrieb gestaltet sich in der Weise, daß nach zurückgeschobenem Deckel des Stoffzylinders die Blockhülse zwischen die Pressengestelle vor den Zylinder gebracht wird, um sie von der durch den Preß- und Stoffzylinder gebildeten, verlängerten Kolbenstange des Hilfszylinders gefaßt und durch Rückwärtsbewegen des Hilfskolbens in den Stoffzylinder dineingezogen wird. Nachdem der Zylinderdeckel festgeschraubt, die Heizung in Tätigkeit gesetzt ist, kann die Pressung beginnen. Nach vollzogener Druckausübung und Abkühlung wird der Zelluloidblock durch denselben Kolben des Hilfszylinders wieder ausgestoßen.

Bei der Presse stehender Bauart ist der Arbeitszylinder in senkrechter Anordnung zwischen zwei aufrecht stehenden Säulen fest mit diesen Druckplatten gelagert. Der Preßkolben bewegt sich demnach von unten nach oben. Dieser trägt an seinem oberen Ende einen mit Klauen versehenen Preßkopf, der mit dem [illegible] umschließenden Innenring vereinigten Stoffring [illegible] gekuppelt werden kann. Zwischen [illegible] zwischen den beiden Säulen befindet sich der Zelluloid- oder Stoffzylinder während oben die Säulen durch eine Traverse und diese mit dem durch Muttern auf Schrauben laufenden Preßstempel verbunden sind. An der Traverse befindet sich eine Hebevorrichtung mit Laufkatze zwecks Ein- und Austragens der Zelluloidblöcke. Zum Anheizen und Kühlen der Masse sind die gleichen Vorrichtungen gedacht wie bei der liegenden Presse, auch ist wie bei dieser die Presse ausgerüstet mit einer Ventilsteuerung für Heben und Niedergang sowie für die Kuppelung. Ihre Bedienung geschieht in folgender Weise. Nachdem der Preßstempel eingefahren und die Schrauben über dem Stoffzylinder von den Spindeln abgenommen sind, wird die Blockhülse an die Laufkatze der Hebevorrichtung angehängt, über den Blockzylinder geschoben und dann, bis über den Rand dieses Zylinders herabgelassen, der Preßkolben aufgesetzt und seitlich eingeschraubt. Nach Ablösen der Hülse von der Laufkatze läßt man den Kolben in den Stoffzylinder herab, worauf das Zelluloidmaterial in den zwischen Zylinder und Hülse entstandenen Raum eingefüllt wird. Nunmehr wird der Preßstempel unter die Traverse zurückgefahren, der Stoffring durch eine Arbeitsdrehung von Hand mit dem Preßkopf gekuppelt und das Druckwasser in den Preßzylinder eingelassen. Der Druck bewirkt, daß der Preßkolben mit Stoffring und Stoffzylinder aufwärts bewegt, und die Zelluloidmasse gegen den Preßstempel angepreßt wird. Bei Beginn der Pressung setzt die Heizung ungeschwächt ein und zwar so, daß das Zelluloid von allen Seiten angewärmt werden kann. Nach vollzogener Pressung wird die Masse in gleicher Weise abgekühlt. Das Herausnehmen des gepreßten Zelluloidblockes aus dem Blockzylinder geschieht durch Ausstoßen mittels des Preßkolbens, nachdem Zylinder und Kolben entkuppelt, der Stoffring entkuppelt und der Stoffzylinder durch die Schraube an die Säulen angebrachten Schellen an der Aufwärtsbewegung verhindert ist. Der herausgehobene Block wird an der Hülse von der Laufkatze erfaßt und alsdann von dieser abgenommen. Der Preßstempel ist vorher nach der anderen Seite geschwenkt worden. Die mit diesen Pressen hergestellten Zelluloidrundblöcke erhalten einen äußeren Durchmesser bis 460 mm und einen inneren von 350 mm bei einer Länge von etwa 700 mm. Das Gewicht ist von der liegenden Presse ungefähr 6600 kg, das Gewicht der von der stehenden Presse ungefähr 8200 kg. Raumbedarf der liegenden Presse: Länge 4375 mm, Breite 1167 mm, Höhe 1260 mm, Raumbedarf der stehenden Presse: Länge 1800 mm, Breite 1360 mm, Höhe 3600 mm (über dem Boden).

Rundschneidmaschine. Die fertigen Zelluloidblöcke gelangen auf die Rundschneidmaschine. Der einzelne Block wird mit seiner Hülse in der Maschine zwischen die Spindeln eingespannt und fest und sicher in nachstellbaren Konussen gelagert. Er wird von einer Stufenscheibe unter Zwischenschaltung eines Schneckengetriebes angetrieben und gegen das Schneidmesser gedreht. Das Messer ist auf einer an zwei kräftigen Schienen senkrecht geführten, durch Gegengewichte ausgeglichenen Messerbrücke befestigt. Diese wird ebenfalls durch das Schneckengetriebe bewegt und gibt sich, nach entsprechender Einstellung durch ein besonderes Schaltwerk, dem sich umfassenden Zelluloid selbsttätig ununterbrochen und gleichbleibend gesonderten zu. Die Stufenscheibe ist fünffach, um während der ganzen Dauer des Schnittes eine möglichst gleichbleibende, dem abnehmenden Durchmesser des Blockes folgende Schnittgeschwindigkeit beibehalten zu können. Mit Hilfe dieser Maschine kann das Zelluloid zu langen, der Fläche und Breite des Blockes entsprechenden Bändern in verschiedenen Stärken bis herab zu 15 Hundertstel Millimeter in Abstufungen von $\frac{5}{100}$ zu $\frac{5}{100}$ mm geschnitten werden. Der Schnitt erfolgt in ununterbrochenen gleichbleibenden Zügen ohne jede störende Flatterwirkung. Zugleich sich mit der Rundschneidmaschine der weitere Vorteil des Stäbe- und auch des Spiralschneidens vereinen. Für das Stäbeschneiden wird die Messerbrücke mit Transportspindel und einem Messersupport versehen. Das in den Support eingespannte Rundmesser wird schräg der Spindel dem Zelluloidblock entlang verschoben und dabei der Stab herausgeschnitten. Je nach der gewünschten Stärke der Stäbe muß die Spindel den Messersupport rascher oder langsamer transportieren, was durch Aufstecken entsprechender Wechselräder auf die Transportspindel bewirkt wird. Mit der leicht anzubringenden Spiralschneidvorrichtung werden an beiden Schnittkanten der Blöcke in seiner Längsrichtung nach der Mitte zu spiralförmig Rillen geschnitten. Diese werden auf einem neben der Maschine stehenden Blockhälter abwechselnd übereinander aufgewickelt. Das so aufgewickelte Zelluloid wird dann von neuem gepreßt und zu Bändern geschnitten. Bestand der Zelluloidblock vor dem Spiralschneiden aus verschiedenen farbigen Hälften, so erhält man

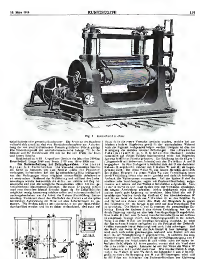


Fig. 3 Bandschneidmaschine

[illegible] Die Arbeit an der Maschine [illegible]

Kraftbedarf ca. 6 PS. Ungefähres Gewicht der Maschine 2400 kg. Raumbedarf: Länge 2660 mm, Breite 2 [illegible] mm, Höhe 1850 mm.

Die Kettenschaltung bei Zellstoffgeweben. Von Joseph [illegible] [illegible]

[illegible] Die „Deutsche Patentweberei" G. m. b. H. in [illegible] (Sachsen) [illegible]

[illegible]

geführt wird und mittels Feder f und die starren Gewebeteile N wie ein Puffer wirkt. In der Normalrichtung hat die Sperrklinke K wieder ein [illegible]. Beim Zurückschwingen werden die Walzen W und W, schüttelig, infolge des Zuges im Gummimaterial, eine kleine Drehung [illegible] und zwar [illegible]. Zum Ausgleichen verschieden starker Papierstoffe ist es hierbei [illegible] einen Streifen Z (Figur 1) der um W und eine weitere Walze X geleitet wird. Dabei [illegible] Verfahren tritt noch der Umstand ein, daß die Walzen W und W, den Kettenbaum ersetzen, während die Richtung [illegible] die Zähne C und C zu besorgen haben. Allerdings dürfte dies nur mit langsamerer Arbeitsweise in [illegible].

Zellstoffgewebe. Im Anschluß soll noch eine neue [illegible] patentlich geschütztes Gewebe erwähnt werden, die von der [illegible] den Firma erzeugt. Im besonderen [illegible] Kettenlage [illegible] Verhältnissen dienen soll. Gedacht ist hierbei [illegible] die durch Anwendung solcher [illegible] in Hosen u. dgl. geschützt werden sollen. Das Gewebe besteht aus flachen Papierstreifen, die [illegible] gleichen Schußfaden [illegible] abgebunden sind. Je 2 Bindefäden mit 2 [illegible] (bei [illegible]) Material), welche das weitere Gefüge [illegible], [illegible] bei den Zwischenstellen der Papierstreifen die Verdrehung [illegible] einer [illegible]. Mit [illegible] ohne jede Verkreuzung [illegible]. Die [illegible] gedachten [illegible] Weise einen gewissen Zug [illegible] die [illegible] und die [illegible] abgebundenen kleinen [illegible] geben [illegible]. [illegible] nicht [illegible] der Fall [illegible] doch ein [illegible] und das ist [illegible] Hauptbedingung für die [illegible] Anwendungsart. [illegible] die Flotten [illegible] können [illegible] hat [illegible] Stellen [illegible] können. Dadurch erzielt man [illegible] Wirkung [illegible] das [illegible] Flechtwerk [illegible] Halt gegeben wird. [illegible] das geringe Gewicht und die [illegible] dieses speziellen Gewebes [illegible].

Rechtsstreite

Prozeß wegen Preß-Bernstein. Der Bernstein findet sich in dem Verbreitungsgebiet einer der Vorzeit [illegible] großen Bernsteinwälder, das sich über den nördlichen Teil der Ostsee und das benachbarte [illegible] erstreckt. Der Bernstein, der in die sogenannte „Blaue Erde" eingebettet ist, wird [illegible] in dem Königsberger Bergwerk [illegible] bei Königsberg [illegible]. Der preußische Staat besitzt [illegible] Bernstein [illegible] durch [illegible] Provinzialrecht [illegible] verliehen ist. Danach darf der preußische Fiskus das alleinige Recht, in Ostpreußen und [illegible] zu graben [illegible] und vom Strande aufzulesen. In Pommern hat der Fiskus die [illegible] verpachtet, jedoch [illegible]. Der [illegible] Bernstein [illegible] in Danzig [illegible] Bernstein-Industrie [illegible]. Die [illegible] werden zu Zigarrenspitzen verarbeitet. Für diese Fabrikation kommen hauptsächlich [illegible] und Wien in Betracht. Aus den kleinen, billigen Sorten werden [illegible] hergestellt. Perlen, Korallen [illegible]. Knöpfe und dergleichen werden [illegible] in Deutschland gefertigt. Seit einer Reihe von Jahren ist ein Verfahren bekannt, das es ermöglicht, aus kleinen Bernsteinstücken große Bernsteinplatten herzustellen, den sogenannten Ambroid-Verfahren. Die kleinen Stücke werden bei diesem Verfahren durch hydraulischen Druck zu Platten zusammengepreßt. Dadurch [illegible] eine beträchtliche Wertsteigerung [illegible] Preßbernstein freigegeben, so würden die Preise [illegible] kleinen Sorten des [illegible] wegen ihrer Verwendbarkeit [illegible] so [illegible], daß der Bernsteinbergbau [illegible] zugrunde gegangen wäre. Andererseits würden die [illegible] größeren Bernsteinsorten wegen ihres Ersatzes durch Ambroid [illegible] und damit wertlos geworden. [illegible], daß sich [illegible] bewegen, daß die Königlichen Bernsteinwerke die Ambroidfabrikation selbst [illegible], um zu verhindern, daß sich private Ambroidfabriken bilden könnten. [illegible] die königlichen Bernsteinwerke auf folgende Weise zu [illegible]. Sie gaben [illegible] Rohbernstein für die Preßbernsteinfabrikation [illegible] nicht mehr ab. Rohbernstein, welcher [illegible] Bernsteinwarenfabriken und zwar [illegible] eigenen Bernsteinwarenfabrikation. Um diese [illegible] lebensfähig zu erhalten, wurde bei der Preisbemessung [illegible] die Tatsache außer Betracht gelassen, daß aus [illegible] Bernstein [illegible] hergestellt werden konnte. Die Bernsteinwarenfabrikanten erhielten also den Rohbernstein zu einem durchaus niedrig gehaltenen Preise. Bedingung war, daß die Bernsteinwarenfabrikanten den Rohbernstein nur im eigenen Betriebe verarbeiten und ihn unter keinen Umständen in einem noch [illegible] Zustande weiter veräußern durften. Deshalb mußten sich die Fabrikanten [illegible] gewissen Kontrollmaßregeln unterwerfen, besonders gestatteten sie die Revision ihrer Geschäftsbetriebes gestatten und die Bernsteinabfälle, die eine Kontrolle der Verarbeitung ermöglichen, zurückliefern. Nach einiger Zeit stellten aber die Königlichen Bernsteinwerke fest, daß fortgesetzt nicht unerhebliche Mengen des von ihnen zur Bernsteinfabrikation gelieferten Rohbernsteins unverarbeitet weiterverkauft und an Ambroidfabriken geliefert wurden. Es ergab sich die Tatsache, daß nicht weniger als acht Preßsteinfabriken mit einer Jahresproduktion von 60000 Kilogramm als Konkurrenten der Königlichen Bernsteinwerke bestanden, eine in Hof in Bayern, die anderen sieben in Wien. Hierfür gab es keine andere Erklärung, als daß die Bernsteinwarenfabrikanten den ihnen [illegible] Zwecken überlassenen Rohbernstein heimlich an die Ambroidfabriken nach Wien lieferten. Die Königlichen Bernsteinwerke suchten nun zu ermitteln, welche Bezugsquellen diese ausländischen Ambroidfabriken hatten. Der Zufall führte auf die Spur des Kaufmanns Möller in [illegible], der seit Jahren [illegible] den Werken seinen Rohbernstein [illegible] erhielt, weil er 1904 Regierungswaren nach Wien zur Ambroidfabrikation verkauft hätte. Er konnte also nur auf unrechtmäßigem Wege in den Besitz der von ihm zur Probe [illegible] Originalsorten gelangt sein. Anfangs des Jahres 1909 wurden bei Möller und seinen auswärtigen Lieferanten Durchsuchungen vorgenommen, und es konnte festgestellt werden, daß Möller einen umfangreichen Zwischenhandel mit Regierungswaren getrieben und die [illegible] Bernsteinwarenfabrikanten ihm diesen Zwischenhandel dadurch ermöglicht hatten, daß sie unter Täuschungshandlungen von den königlichen Bernsteinwerken in Königsberg über einen [illegible] Bedarf hinausgehende Mengen Rohbernstein sich zu verschaffen wußten. Durch dieses Verhalten der Bernsteinwaren-[illegible] soll der [illegible] preußische Fiskus um etwa 1 Million Mark geschädigt worden sein, worüber nun gerichtlich verhandelt wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8m. St. [illegible]	Verfahren zum Beschweren von Seide und anderen Textilwaren. — Dr. Ernst Stern in Berlin. — 1. [illegible] 12.
12o. C. 2[illegible].	Darstellung von Acetaldehyd aus Azetylen. — Consortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg. — 2. XII. 12.
17a. R. 36734.	Darstellung von Cow[illegible]. — Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik in Mannheim. — 16. XII. 12.
38d. P. 28883.	Herstellung eines [illegible] Materials aus Holzabfällen (wie Sägespänen, Holzmehl etc.) unter Verwendung von Bindemitteln. — „Fasteloc" Holz-[illegible] — [illegible] V. 12.
39d. R. 3[illegible].	Herstellung elastischer Stoffe von der Eigenschaft des Kautschuks. — W. E. Bosser in Amsterdam. — 19. I. 12.
39a. F. 33[illegible].	Herstellung [illegible] Gelatinegeißen aus Rüben. — Felten- und Guilleaume [illegible] A.-G. in [illegible] a. M. — 16. X. 11.
[illegible]	Herstellung elektrisch isolierender Preßstücke aus Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden. — Allgemeine Elektrizitäts-Ges. in Berlin. — 14. XI. 11. [11. X. 11.]

Erteilungen.

22i	25[illegible]	Erhöhung der Klebkraft von Harzmischungen. — [illegible] in Berlin. — 31. I. 12.
39b.	257[illegible]	[illegible] für Holz und sonstige [illegible] und Leder. — Carl [illegible] in Antwerpen. — 20. XII. 11.
39b.	25[illegible]	Verfahren zur Verbindung des [illegible] und Verbesserung [illegible] Kautschuk. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 21. III. 11.
39d.	[illegible]	Herstellung eines plastischen Stoffes aus [illegible]. — [illegible] in Riga-Thorensberg. — 25. X. 09.
72g.	258.[illegible]	[illegible] Rostschutz und andere [illegible] Präparate. — [illegible] in Dänen [illegible] — 1. III. [illegible]
29a.	[illegible]	Gewinnung und Verarbeitung von Torf in Torflösung. — [illegible] in Newyork. — 19. III. 12.

Gebrauchsmuster.

39a	[illegible]	Vorrichtung zur Herstellung von Celluloidfilmen und ähnlichen Fingerringen. — The Dunlop Rubber Co. Ltd. und J. [illegible] in Aston (Birmingham). — 15. X. 12.
39c	540[illegible]	Warme [illegible] Zelluloid-Stranggeweihe. — J. [illegible] in [illegible] d. Ruhr. — 30. XI. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. [illegible] in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von [illegible] Kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

unter Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Erwin Beil (Tübingen), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Gernach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Beigeordneter Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. ... Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister H. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chemiker H. Jentgen (Pawlowski Possad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pont. Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hamm), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hessen), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. April 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 7

[Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.]

Einrichtungen zur Herstellung von Gegenständen aus Pressbernstein.

Von Ingenieur F. Hollmann in Berlin-Friedenau.

In Nr. 7 der Kunststoffe vom Jahre 1911 bemerkt Dr. Erbon am Schlusse seiner Abhandlung über Herstellung und Anwendung von Ambroid und anderen Bernstein-Ersatzmitteln durch Schmelzen, Gießen und Pressen, daß auf dem fraglichen Gebiete vor allen Dingen konstruktive und preßtechnische Anordnungen eine Rolle spielen. Da diese Ansicht völlig zutrifft, soll im folgenden auf die Einrichtungen selbst näher eingegangen werden. Die in den Jahren 1880 und 1881 bekannt gewordenen Einrichtungen von Abbot R. Dale (amerikanische Patente Nr. 234796 und 237497), sowie John Clayton Mewburn (britische Patente 4380 v. J. 1880) bestehen aus einer dreiteiligen Form. Zwei dieser Teile enthalten die Formräume, welche der Gestalt des zu formenden Gegenstandes entsprechen, sie werden von dem dritten ringförmigen Teil umgeben und können in diesem verschoben werden. Dies geschieht mittels einer auf die beiden ersten Formteile wirkenden Presse, nachdem die Form mit überhitztem Dampf auf etwa 200° C erhitzt wurde; der Preßdruck beträgt 70—280 Atmosphären. In dieser Form werden kleine Bernsteinstücke entweder ohne Vorbehandlung gepreßt, oder sie werden durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (Aether oder Schwefelkohlenstoff) bei etwa fünfstündiger Dauer der Einwirkung plastisch gemacht und nach dem Trocknen in die Form gefüllt. Durch Verwendung von Stücken verschiedener Größe und Farbe können mannigfaltige Effekte erzielt werden.

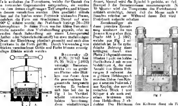
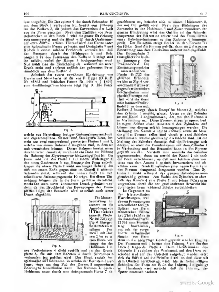


Fig. 1

Fig. 2

Borowsky (D. R. P. Nr. 20942 bzw. Pt. Nr. 3621 v. J. 1882) vereinigt Bernsteinstücke usw. zu größeren Platten oder Blöcken, aus denen dann die gewünschten Gegenstände hergestellt werden. Es bedient sich hier bei der in Fig. 1 im Vertikalschnitt veranschaulichten Anordnung zum Teil winkelförmiger Schienen 1, die sich zu einem rechteckigen Rahmen ergänzen, genau dichtschließend auf eine Bodenplatte 2 und bilden mit ihr einen Kasten, in den ein Stempel 3 genau hineinpaßt. Dieser Kasten wird in einer Presse 4 durch Schrauben 5 festgespannt, innen mit einer Schicht Kitt überzogen und mit Bernsteinstücken gefüllt, die ebenfalls mit Kitt bedeckt werden, so daß der Bernstein von der Luft völlig abgeschlossen ist. Nun umgibt man den Kasten mit brennenden Holzkohlen oder anderem Brennstoff, setzt den Stempel 3 auf und preßt ihn mittels der Schraubenspindel 6 leicht an. Der Formkasten wird ganz allmählich eventuell unter Verwendung eines Gebläses auf etwa 500° C erhitzt, was ungefähr 2½ Std. dauert, hierauf wird die Spindel 6 gedreht, so daß der Stempel 3 die Bernsteinmasse zusammenpreßt. Nach 30 Minuten wird die Temperatur des Formkastens allmählich erniedrigt, derart, daß die Masse nach 4—5 Stunden erkaltet ist. Während dieser Zeit wird der Preßdruck aufrecht erhalten.

Zweckmäßiger als diese primitive Einrichtung erscheint die von Jaman Karpeles (brit. Patent 688 v. J. 1887), welche aus Fig. 2 ersichtlich ist. In die zylindrische Bohrung eines kittfugen, durch eine Platte 2 abgeschlossenen Blockes 1 paßt ein hohler Preßkolben 3 mit einem Stahlkörper 4, der eine Anzahl von feinen Bohrungen 5 aufweist, die in größere Höhlungen 6 münden. Unter dem Körper 4 setzt ein Paßstück 7 eine Kupfer, das sowohl zwischen Block 1 und Körper 4 als auch zwischen letzterem und dem Hohlkolben 3 abdichtet. Der Hohlraum des Kolbens dient als Form und wird innen durch einen Block aus Metall (Kupfer)



lose ausgefüllt. Die Deckplatte 9, die durch Schrauben 10 mit dem Block 1 verbunden ist, besitzt eine Führung für den Kolben 3, die jedoch das Entweichen der Luft aus der Form gestattet. Nach dem Einfüllen von Bernsteinstücken in den Block 1 wird die ganze Einrichtung zusammengesetzt und der Block z. B. durch Gasbrenner auf etwa 300° C erhitzt. Hierauf wird das Ganze unter eine hydraulische Presse gebracht und Deckplatte 9 und Kolben 3 einem solchen Preßdruck unterworfen, daß der Bernstein durch die Höhlungen 4 und Bohrungen 5 in den Formraum des Kolbens 3 steigt und ihn anfüllt, wobei der Körper 8 hochgetrieben wird. Nun kühlt man die Einrichtung ab, während sie unter Druck steht, und entfernt endlich den geformten Bernsteinblock aus dem Kolben 3.

Ähnlich der zuerst erwähnten Einrichtung von Davin und Mewburn ist die von F. Egge (D. R. P. Nr. 65863 und britisches Patent Nr. 1461 v. J. 1891); eine Ausführungsform hiervon zeigt Fig. 3. Die Form,

Fig. 3.

welche zur Herstellung fertiger Gebrauchsgegenstände wie Zigarrenspitzen, Messer- und Stockgriffe dient, besteht aus zwei entsprechend gravierten Platten 1 und 2, welche von einem Rahmen 3 umgeben sind, in dem sie sich verschieben können. Dieser Rahmen besitzt einen durchbohrten Ansatz 4, durch den ein Dorn zur Bildung der Bohrung der Zigarrenspitze hindurchgeführt ist. Die Form ruht mit der Platte 1 auf einem Widerlager 5, das einen Gasbrenner 6 zur Heizung der Form enthält. Gegen die obere Platte 2 wirkt ein langer Hebel 7, der sich mit einem Ende gegen eine im Gestell 8 sitzende Schraube stützt, während das andere Ende ein verschiebbares Belastungsgewicht 10 trägt. Bei dieser Einrichtung können die in die Form gefüllten Bernsteinstückchen stets unter konstantem Druck gehalten werden, da der Druckhebel den Bewegungen der Formplatten folgt; der Bernstein wird schließlich auch unter Druck abgekühlt.

Für Massenherstellung bestimmt ist die Anordnung von H. Thörfelder (amerik. Patent Nr. 461221), vgl. Fig. 4. Eine größere Anzahl zweiteiliger Formen 1 mit Dornen 2 ist zu einem Block vereinigt, der den Hohlraum 3 eines Preßrahmens 4 dicht ausfüllt und in der Druckplatte 5, die mit dem Rahmen 4 durch Schrauben 6 verbunden ist, gehalten wird. Der Block enthält beispielsweise 50 Hohlräume, in welche der Bernstein durch feine, rings um den Fuß der Dornen 2 angeordnete Bohrungen hineinfließen kann. Der Rahmen 4 dessen Hohlraum unten durch eine dichtpassende Platte 7 ab-

Fig. 4.

geschlossen ist, befindet sich in einem Heizkasten 8, der mit Oel gefüllt wird. Nach dem Einbringen des Bernsteins in den Hohlraum 3 und Zusammensetzen der ganzen Einrichtung wird das Oel bis auf die Schmelztemperatur des Bernsteins erhitzt und die Form mittels eines Hebelmechanismus in den Rahmen 4 hineingepreßt. Der Bernstein steigt hierbei in den Formen in die Höhe. Sind die Formen gefüllt, dann wird die ganze Einrichtung aus dem Heizkasten entfernt und abgekühlt. Die Bodenplatte 7 ermöglicht eine leichte Reinigung des Preßrahmens 3. Die Einrichtung nach der amerikanischen Patentschrift 461722 des gleichen Erfinders, welche in Fig. 5 veranschaulicht ist, weist gegenüber der eben beschriebenen manche Vorzüge auf. Hier wird der Bernstein in einem Preßzylinder 1, in dem sich ein Kolben 2 bewegt, durch Dampf im Mantel 3, welcher den Zylinder 1 umgibt, erhitzt. Unten an den Zylinder ist ein Kanal 4 angeschlossen, der mit den Formen 5 in Verbindung ist. Diese Formen sitzen in einem keilförmigen Schlitz eines Ansatzes 6 des Zylinders und können aus diesem seitlich herausgezogen werden. Die Oeffnung des Kanals 4 in den Formen sowie die Mündung der Formen selbst sind durch je zwei Schieber verschlossen, welche gleichmäßig durchlocht sind. Ist die Stellung der Schieber derartig, daß die Bohrungen sich decken, so steht das Formhohlraum mit dem Zylinder 1 in Verbindung und der Bernstein kann in die Formen gepreßt werden. Verstellt man nunmehr die Schieber gegeneinander, dann ist sowohl der Kanal 4 als auch die Form verschlossen, so daß man letztere ohne weiteres aus dem Ansatz 6 seitlich herausziehen und abkühlen kann. Nach Einschieben einer neuen Form kann das Pressen dauernd fortgesetzt werden. Der Zylinder 1 bleibt während des ganzen Arbeitsprozesses gleichmäßig geheizt. Am Boden des Zylinders ist oberhalb des Kanals 4 eine Platte 7 mit feinen Bohrungen vorgesehen, durch die nur geschmolzener Bernstein hindurchtreten kann, während Stücke zurückbleiben.

Fig. 5.

Im Gegensatz zu den letzterwähnten Einrichtungen, welche zur Erzeugung im wesentlichen fertiger Spitzen aus Bernsteinstücken dienen, hat Thörfelder in der deutschen Patentschrift 72563 eine Vorrichtung beschrieben, mittels der vorgebohrte zylindrische Stücke aus Bernstein in die endgültige Gestalt gepreßt werden (Fig. 6). Der Formunterteil 1 besitzt eine Öffnung 2 für die den Dorn 3 tragende Platte 4. Beim Herabdrücken des Oberteils 5, nachdem das Werkstück auf den Dorn geschoben und auf den Unterteil aufgelegt wurde, setzt sich ein Stift 6 auf die Scheibe 4 auf, so daß diese mit dem Oberteil herabbewegt wird, bis die beiden völligen Schließen der Form am Ende des Hubes [illegible] gelangt ist. Hierdurch wird erreicht, daß die Bohrung der Spitze zentrisch verläuft.

Fig. 6.

Die Vorrichtung von H Theinhardt und W Lebnnow, welche den Gegenstand des D R P Nr 81540 bildet, stimmt im wesentlichen mit der in Figur 4 veranschaulichten überein. Auch der Formenaufbau nach D R P Nr 141431 von E. Simon (vgl. amerikanische Patente 742245 und 750406 österreichische Patent 19784 britische Patent 255 v J 1903 und französische Patent 328261) entspricht im allgemeinen demgemäß Fig 4, nur und folgende wesentliche Verbesserungen vorhanden. Wie aus Fig 7 ersichtlich, sind mehrere Formblöcke 1 übereinander mit einer Preßplatte 2 angeordnet, die im Preßkörper 3 abgedichtet ist. Jeder Block besteht aus einem Stück und enthält eine Anzahl kegelförmiger Bohrungen, welche von der unteren bis zur oberen Begrenzungsebene der Blöcke reichen. Diese Bohrungen sind in den einzelnen Blöcken derart vorgesehen, daß von der Platte 2 bis zur Druckplatte 4 durchlaufende Kanäle gebildet werden. Um die Blöcke 1 nach dem Erkalten der eingepreßten Bernsteinmasse voneinander entfernen zu können und um weitere Formende Einsatzstücke 5 mit feinen Bohrungen, oder auch besser völlig die Blöcke abdeckende entsprechend durchlochte Metallegplatten 6 eingebracht. Die entstehenden dünnen Verbindungsstückchen brechen bei dem Abheben der Formblöcke ohne weiteres ab, so daß die Preßlinge aus den einzelnen Formen entfernt werden können. Was durch diese Abänderungen erreicht wird, ist in der eingangs erwähnten Abhandlung des Näheren angeführt worden, es sind dergemäß Erläuterungen darüber an dieser Stelle nicht erforderlich.

Fig. 7

Edward Lot Geylord (D R P Nr 179018, österr. Patent Nr 30195, amerik. Patent Nr 760191 und 760192, brit. Patent Nr 7967 v J 1904 und franz. Patent 342411) stellt im Gegensatz zu E. Simon völlig fertige Gebrauchsgegenstände her und muß demgemäß

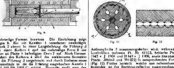


Fig. 8

mehrteilige Formen benutzen. Die Einrichtung zeigt Figur 8. Ein mit Kanälen 1 versehener zweiteiliger Block 2 nimmt in einer Längsbohrung die Führung 3 für einen Kolben 4 und die mehrteilige Form 5 mit dem an Platte 6 befestigten Dorn 7 auf. Nach Herausziehen des Kolbens 4 wird der zerkleinerte Bernstein in die Führung 3 eingebracht und durch Einleiten eines Heizmittels in die die Führung umgebenden Kanäle 1 auf 140 bis 190° C erhitzt. Nunmehr preßt man den Bernstein mittels des Kolbens 4 durch feine Oeffnungen in der Platte 6 hindurch in die noch nicht beheizte Form 5, bis diese ausgefüllt ist und erhitzt sodann die Form auf 230 bis 70° C. Während dieser Heizung vereinigen sich die Bernsteinteilchen völlig miteinander, außerdem dehnt der Bernstein sich aus, so daß er sich den feinsten Einzelheiten der Form anschmiegt und entsprechend der Formausbildung eine hochpolierte Oberfläche erhält. In die Form können an verschiedenen Stellen Metalleinlagen, Verstärkungsringe u. oder dergl. angeordnet sein, welche im fertigen Gegenstande festsitzen. Es gelingt hiermit, Bernsteingegenstände mit goldenen Reifen, Wappenschildern und anderen Verzierungen herzustellen, die zweifellos einen gewissen Kunstwert besitzen. Der Verfasser dieses hat außer anderen Gegenständen beispielsweise Weingläser ähnlich dem in Fig 9 abgebildeten in den Händen gehabt, welche man ohne weiteres für Glasfabrikate halten konnte, leider fehlte ihnen aber der Klang. Die ganze Arbeitsweise dürfte sich indessen weniger für billige Massenfabrikation als vielmehr für Luxusgegenstände eignen.

Fig 9

Bei den noch in Betracht kommenden Einrichtungen handelt es sich meist um mehrteilige Formen mit verschiedener Anordnung der Formräume. So liegen nach

Fig 10

deutschem Patent 185840 und österr. Patent 36740 (Fig 10) die Preßlinge abwechselnd mit ihren dicken und dünnen Enden aneinander und bilden eine einzige lange Stange. Gemäß der österr. Patent 30477 befinden sich mehrere Formräume übereinander in einem durch radiale Schnitte in keilförmige Stücke 1 (Fig 11) geteilten Zylinder, der durch einen übergeschobenen

Fig 11

Fig. 12

Außenzylinder 2 zusammengehalten wird, während R. Lonhablan (schweiz Pt Nr 45173, britische Patent 1942 v J 1908 und 21849 v J 1908, sowie französische Patent 386602 und 391372) in entsprechenden Formen (Fig 12) Platten herstellt, welche aus nebeneinander liegenden an den Berührungsflächen zusammenhängenden Spitzen bestehen.

Einteilige Formen benutzt H Schechter (D R P Nr 204898 und österr. Patent 38529). Diese Formen l

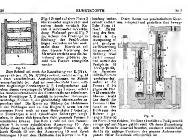


Fig. 13.

(Fig. 13) und auf einer Platte 2 übereinander angeordnet und stehen durch vertikale Kanäle 3 miteinander in Verbindung. Während gemäß Fig. 7 die Achsen der Preßlinge in Richtung des Preßdruckes liegen, verlaufen sie hier senkrecht dazu. Hierdurch soll eine bessere Verteilung des Materials erreicht und die Anordnung einer größeren Anzahl von Formen ermöglicht werden.

Zum Schluß sei noch die Einrichtung von E. Blekmeyer (österr. Pt. Nr. 37 506) erwähnt, welche in Fig. 14 in zwei verschiedenen Ausführungsformen im Schnitt veranschaulicht ist. Auf ein zentrales Rohr 1 sind mehrere ringförmige Formkörper 2, 3, 4 aufgeschoben, zwischen denen vorspringende Winkelringe 5 sitzen, welche das Auseinandernehmen der Formenebenen erleichtern. Jeder Formkörper 2, 3 enthält in konischen Bohrungen zweiteilige Formen 6, die gleichachsig übereinander angeordnet sind. Die Kerne zur Bildung der Hohlräume in den Preßlingen sind an den Ringen 5, sowie bei der untersten Form noch an einer Bodenplatte 7 befestigt. Im Formkörper 4 sind zylindrische Bohrungen vorgesehen, in denen sich besondere dicht passende Formen 8 verschieben können. Das Rohr 1 ruht auf dem Pressenkörper 9 in einer zylindrischen Aussparung 10. Am Boden dieser befinden sich mehrteilige Formen 11, die durch Kanäle 12 mit der Aussparung 10 und durch Bohrungen 13 mit dem Hohlraum des Rohres 1 in Verbindung stehen. Dieser Raum von quadratischem Querschnitt enthält eine entsprechend gestaltete frei bewegliche Form 14. Nach Einfüllung des Bezeuges in die Aussparung 10 und genügender Erwärmung der ganzen Vorrichtung wird der Preßstempel mittels der Preßplatte 15 herabgepreßt, der Stempel füllt die Formen nacheinander, wobei er die Formen 8 bis gegen die Platte 15 verschiebt. Ebenso treibt das durch die Formen 11 hindurch in den Hohlraum des Rohres 1 gelangte Material die Form 14 vor sich her, bis diese ebenfalls an Preßplatte 15 anliegt und mit Masse gefüllt wird. Ob diese Einrichtung sich im Betriebe dauernd bewährt, erscheint zweifelhaft, da sie die richtige Funktion des genauen Aufeinanderpassens vieler Einzelteile erforderlich ist.

Fig. 14.

Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1912.

Von Regierungsrat Dr. K. Süvern. (Schluß.)

Von allgemeinem Verfahren, das heißt solchen, die nicht für ein bestimmtes Ausgangsmaterial angegeben sind und zweifellos für verschiedene Spinnlösungen verwendet werden können, ist das schweizerische Patent 56 329 von J. C. Heetogs zu erwähnen. Es betrifft die Herstellung von Kunstseide aus Zellulose oder ihren Derivaten oder aus Kasein, Fibroinlösungen oder dergl. und besteht im Hindurchführen der aus den Spinndüsen heraustretenden Fäden durch zwei schwer mit einander mischbare Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht, die schichtenweise in demselben Gefäß über einander gelagert sind. Es werden z. B. die austretenden Einzelfäden getrennt durch eine verdünnte Säure so hindurchgeführt, daß eine Berührung der Einzelfäden verhütet wird. Auf der wässerigen Säure schwimmt eine zweite Schicht einer organischen Flüssigkeit wie Benzol, Oel, Toluol oder Phenol, in welcher die Einzelfäden einen dünnen Ueberzug erhalten, der ein Zusammenkleben auch dann verhindert, wenn sie später zu einem stärkeren Faden vereinigt werden. Statt einer auf der Fällflüssigkeit schwimmenden Flüssigkeit kann auch eine schwerere zweite Flüssigkeit verwendet werden, z. B. Nitrobenzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, die Fäden werden dann aus der Fällflüssigkeit erst nach unten und dann wieder nach oben geleitet. Endlich können auch eine schwerere und eine leichtere Flüssigkeit verwendet werden. Besonders geeignet soll das Verfahren zum Verspinnen von Viskoselösungen mit verdünnter Schwefelsäure sein. Von demselben Erfinder rührt ein Verfahren zur Herstellung von Kunsthohlfäden mit einem oder mehreren Kernen her. Es sind zwar bereits Versuche gemacht worden zur Herstellung von Kunsthohlfäden mit Kernen, sie haben jedoch nicht zum Erfolge geführt, weil die Innenwand des noch nicht vollkommen geronnenen Hohlfadens am Kern haftete, so daß das Merkmal eines Hohlfadens wieder verloren ging. Damit nun der einmal hergestellte Hohlfaden auch tatsächlich hohl bleibt, auch wenn ein Kern oder mehrere in den Faden gesponnen werden, wird nach dem Hartogs'schen Verfahren sowohl die Innenwand als die Außenwand des Hohlfadens und ebenso auch der Kern mit der Gerinnflüssigkeit während des Spinnens in Berührung gebracht, so daß sich an allen diesen Stellen eine geronnene Schicht bildet und ein Anhaften des Kerns an der Innenwand des Fadens verhindert wird. Ebenso wird, wenn mehrere Kerne hergestellt werden, jeder von diesen mit einer geronnenen, vollkommen lose haftenden Umhüllungsschicht umgeben (D. R. P. 247 418, Kl. 29b vom 13. Juli 1911). Ein neues Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kunstfäden, einen Zellulose-Phosphorsäureester, stellen die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. dadurch her, daß sie Zellulose in natürlicher oder künstlicher Form, z. B. Kunstseidenabfälle, Baumwolle oder Holzzellulose, der Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure und konzentrierter Phosphorsäure unterwerfen. In einem Gemisch dieser beiden Säuren geht die Lösung der Zellulose nach einigen Stunden vollständig vor sich, indem die Zellulose gleichsam zerfließt und ähnlich wie Gummiarabicum in Wasser zu einem

Schleim verquillt. Die Lösung kann in üblicher Weise auf Kunstfäden verarbeitet werden (Schweizerisches Patent 56149).

Zahlreicher sind die allgemeinerer Anwendung fähigen Vorrichtungen, die sich auf die Herstellung von Kunstfäden und ähnlichen Produkten beziehen und im verflossenen Jahre bekannt geworden sind. Eine Vorrichtung zum Filtrieren von Zelluloselösungen, die zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden dienen sollen, hat A. Betsson angegeben. Die Vorrichtung, die etwas vor der Spinnöffnung angebracht ist, besteht aus einer zweiteiligen Kammer, die das filtrierende Material — Leinwand, Watte oder Metallgewebe — aufnimmt. Das filtrierende Material wird gestützt durch ein Metallgewebe, das auch selbst als Filter dienen kann (französisches Patent 436555). Eine andere Filtriereinrichtung ist der Rheinischen Kunstseide-Fabrik Akt.-Ges. in Aachen geschützt worden. Bei dieser Einrichtung ist das Wesentliche, daß der oberhalb der auswechselbaren Filterfläche angeordnete Deckel des Filtriergehäuses mit einem Ulförmigen Eintrittskanal für das zu filtrierende Gut versehen ist, so daß auch bei seitlicher Anordnung des Zuleitungskanals ein Auftreffen des Gutes auf die Filterfläche von oben möglich ist (D. R. P. 246780 Kl. 29a vom 14. Februar 1911). Eine einfache Spinndüse für die Herstellung stellt F. Bulliot in der Weise her, daß er eine gelochte Platte am Ende einer Glasröhre in einer Ausbauchung festlegt oder an der Wandung der Röhre anschmilzt (französisches Patent 442632). Ch. Fr. Bulliard stellt Spinndüsen mit mehreren Oeffnungen dadurch her, daß er in einen Glaskern Metalldrähte von der Dicke der gewünschten Oeffnungen einschmilzt und sie dann durch Säure herauslöst (Französisches Patent 442631). Oder er bringt kapillare Glasröhrchen oder Röhrchen aus anderem widerstandsfähigen Material in einer Form an und verbindet sie durch Zement oder ein anderes beim Erstarren sich ausdehnendes Bindemittel (französisches Patent 442630). Es sind Spinnvorrichtungen für künstliche Seide bekannt, bei denen mehrere Spinndüsen fingerförmig an einem gemeinsamen Zuführungsrohr für die Spinnlösung sitzen. Nach O. Müller in Cöln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz hat dies den Nachteil, daß der Druck nicht überall derselbe ist und dadurch ungleichmäßige Fäden entstehen. Dieser Uebelstand wird nun von den genannten Erfindern dadurch behoben, daß das Zuführungsrohr für die Spinnflüssigkeit vor den Spinndüsen eine ballonförmige Erweiterung trägt, an die sich die trichterförmig gestalteten Spinndüsen anschließen (D. R. P. 250595 Kl. 29a vom 3. September 1911). Eine Spinnmaschine mit mehreren gleichzeitig angetriebenen Spulen ließ sich R. Brzezykowski in Charlottenburg patentieren. Bei ihr sind die Spulen Stirn an Stirn nebeneinander und parallel übereinander angeordnet. Hierdurch ist ein wesentlich einfacherer Aufbau der ganzen Spinnmaschine als bisher möglich, da nur einzige Hauptleitung angeordnet werden kann, aus der die Spinnmasse für die auf beiden Seiten des Spinntisches neben- und übereinander angeordneten Spulenreihen gepreßt wird. Der Antrieb sämtlicher über- und nebeneinander angeordneter Spulen kann ferner von einer einzigen Welle aus erfolgen und es kann für sämtliche zweiseitig angeordnete Spulen ein einziges langes Fällbad angewendet werden (D. R. P. 248349 Kl. 29a vom 16. September 1910). Bei einer von C. R. Linkmeyer in Hirschberg i. Schles. angegebenen Vorrichtung zum gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen von Kunstfäden in einem Arbeitsgange befindet sich an dem oberen Ende einer aufrechtstehenden hohlen, in Umdrehung versetzten Spindel die Spinndüse. Oberhalb der Spinndüse, ebenfalls mit ihr verbunden, befindet sich der Behälter, welcher das Fällbad aufnimmt. Behälter und Spinndüse müssen die Drehungen der Spindel mitmachen. Es soll mit der Vorrichtung nur wenig Fällflüssigkeit verbraucht werden, die sich drehenden Teile sollen keiner wesentlichen Abnützung unterliegen und die Bedienung des Behälters für das Fällbad soll leicht sein (D. R. P. 249102 Kl. 29a vom 17. Juli 1911). Eine Vorrichtung zur Herstellung von Kunstfäden, die wie die bekannten Einrichtungen zur Ausführung des Streckspinnverfahrens mit zwei verschieden, erst stark und dann schwach wirkenden Flüssigkeiten arbeitet, beschreiben H. J. Pang in Manchester und F. W. Schubert in Middleton. Das Neue an dieser Vorrichtung ist, daß immer frische, langsam wirkende Fällflüssigkeit an den Punkt geführt wird, wo die Fäden aus der stark wirkenden Flüssigkeit in die schwach wirkende eintreten (brit. P. 22635 vom Jahre 1911). Weiter ist zu erwähnen eine Vorrichtung von A. Pellerin, bei der eine Lösung von Zellulose unter Druck aus einer großen Anzahl feiner Oeffnungen in einen Strom von Fällflüssigkeit zum Austreten gebracht wird, dessen Geschwindigkeit man im Verhältnis zu dem der Zelluloselösung so einstellt, daß die Fäden in dem Maße ihrer Erzeugung fortgeführt werden. Die Vorrichtung, deren Einzelheiten hier nicht weiter erläutert werden können, soll ermöglichen, billig große Mengen von Fäden herzustellen, die versponnen werden sollen (französisches Patent 440020). Eine neue Art der Fadenbildung endlich hat R. Mewes in Berlin angegeben. Die zur Fadenbildung bestimmte plastische Masse wird durch Oeffnungen gepreßt, die von sich gegenüberliegenden Rillen eines oder mehrerer Walzenpaare gebildet sind, und werden gleichzeitig zu Fäden gewalzt, die dann in bekannter Weise aufgehaspelt und weiterverarbeitet werden (D. R. P. 250841 Kl. 29a vom 20. Oktober 1911).

Auch an Vorrichtungen zum Spulen, Zwirnen und Haspeln von Kunstfäden sind verschiedene Neuerungen angebracht worden. Eine an den Enden stärkere Bewicklung der Spulen als in der Mitte erreichen O. Müller in Cöln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz dadurch, daß sie durch einen eigenartig geformten Exzenter die Spulen schneller laufen lassen, wenn der Faden auf den Enden aufläuft, als wenn die Mitte der Spulen bewickelt wird (britisches Patent 4078 vom Jahre 1911). Ein weiteres Patent derselben Erfinder bezieht sich auf die Anordnung der Spulenträger an Spinnmaschinen für künstliche Seide. Die Spulenträger sitzen bei dem britischen Patent 2222 vom Jahre 1912 beweglich auf Zapfen und werden durch Federn in ihrer Lage festgehalten. Durch Schwenken können sie außer Eingriff mit dem sie antreibenden Zahnrad gebracht werden, wenn sie ausgewechselt werden sollen. Dr. E. Elsässer führt in seinem D. R. P. 244375 Kl. 29a vom 19. November 1910 aus, daß bei den üblichen Spinnvorrichtungen der bei Beginn des Spinnens oder bei Fadenbruch aufgelegte Fadenanfang leicht wieder von der Spule abgleitet. Er will diesen Uebelstand dadurch beseitigen, daß er die Fäden mehrerer nebeneinanderliegender Spinnvorrichtungen auf einen gemeinsamen, zweckmäßig zusammenklappbaren, in die Fäll- oder Behandlungsflüssigkeit eintauchenden Haspel nebeneinander in Kreuzwicklung auflaufen läßt. Bei einem solchen großen gemeinsamen Haspel kann man die Anfänge sämtlicher Fäden der nebeneinander angeordneten Spinndüsen mit einemmal auf die Mitte des Haspels auflegen, wo sie wegen ihrer großen Masse festhaften.

Die Verteilung der Fäden auf die einzelnen Stellen des Haspels, wo sie sich aufwickeln sollen, erfolgt dann selbsttätig durch den Zug und die Kreuzbewicklung des Haspels.

Sehen wir nun, was im vergangenen Jahre an neuen Produkten der Kunstseidenindustrie aufgetreten ist. Bisher stellte man künstliche Seide lediglich in Form von Fäden her, die fertig waren, um direkt in der Weberei benutzt werden zu können. Solche Fäden mußten sehr widerstandsfähig und regelmäßig sein, sie mußten aus reinen, filtrierten Lösungen hergestellt werden, entweder einer nach dem andern oder immer nur eine kleine Menge Fäden auf einmal. Das erhöhen natürlich den Preis des Produktes. Nach einem von A. Pellerin in Neuilly s. S. angegebenen Verfahren werden nun Kunstfaden in Form eines Fadengewirres in der Weise hergestellt, daß man eine Zellulosexanthogenatlösung durch einen filtrierenden Körper hindurchgehen läßt, der eine große Zahl von Oeffnungen besitzt, z. B. durch ein Gewebe. Nach dem Hindurchgehen durch das Gewebe gelangt das Xanthogenat in ein saures Fällbad, z. B. Schwefelsäure von 10° B und wird dadurch in Form eines Fadengewirres ausgeschieden. Die Fäden sind sehr dünn und liegen ohne jede Ordnung durcheinander. Da es nicht darauf ankommt, ob die Fäden regelmäßig und kontinuierlich sind, können ungereinigte, unfiltrierte und noch Luft enthaltende Lösungen verarbeitet werden, es braucht ferner nicht darauf geachtet zu werden, ob sich einige der Oeffnungen, durch die die Fäden gehen, verstopfen, und es braucht auch bei dem Anfangen der Fäden keine Vorsicht beobachtet zu werden. Das Verfahren arbeitet daher sehr billig. Wenn die Fäden, die Wolle und Baumwolle in vielen Verwendungsgebieten ersetzen oder diesen Fasern beigegeben werden können, später für den Spinnprozeß verwendet werden sollen, so wird das Fadengewirr gekratzt und dann die Fäden gesponnen, wie dies bei den gewöhnlichen Textilwaren der Fall ist (österreichisches Patent 55749). „Neue Schappeseide" ist nach der Leipziger Färberzeitung 62. Jahrgang Nr. 4, Seite 37 eine neue Form der künstlichen Seide, welche den Seidenabfall oder die Schappeseide nachahmen soll. Sie ist in England unlängst auf den Markt gebracht worden und hat das Interesse einer großen Manchester Firma erregt. Bei dem zur Herstellung dieses Produktes dienenden Verfahren werden kürzere Fasern oder Fädchen von gleichmäßiger Länge, geeignet zum Umformen in Kammzug und die weiteren Vorgespinste und Gespinste, geschaffen statt der bisher bekannten, endlos langen Kunstseidefäden. Die Fädchen oder Fasern können viel feiner erzeugt werden als diejenigen, welche dem Doublieren und Haspeln zu widerstehen haben, und aus diesem Grunde befinden sich mehr Einzelfasern im Garn von einem gegebenen Querschnitt. Das Produkt wird für die Velvet-Industrie hergestellt, für welche die bisher erzeugte Form der künstlichen Seide sich nicht als geeignet erwiesen hat. Es sind bei dem neuen Garn eine sehr große Menge Faserenden mehr in dem geschnittenen Flor des Gewebes und es werden gute Zeugnisse über die gleichförmige Art und Weise gegeben, in welcher das neue Produkt den Farbstoff aufnimmt. Diese Angaben lassen schließen, daß es sich um Produkte handelt, die nach Verfahren erhalten sind, wie sie P. Girard durch das französische Patent 438131 und F. Vindrier durch das französische Patent 442015 geschützt sind. Girard führt aus, daß man bei der bisherigen Herstellung künstlicher Seide fortlaufende Fäden erzeugt hat, die durch Zwirnung vereinigt wurden und sich möglichst der natürlichen Seide nähern sollten. Man hat ferner Kunstseidenabfälle wie Schappen oder Bourettseiden behandelt, um daraus verwebbare Fäden zu gewinnen. Bei diesen bekannten Verfahren sind mehrere Arbeitsgänge sowohl beim Zwirnen als beim Kämmen erforderlich, damit die Fäden die parallele Lage erhalten, die erforderlich ist, wenn man die Fäden in der bei Schappe üblichen Weise behandeln will. Girard bezweckt nun, Gespinste herzustellen, welche die übliche Stärke von Seidengespinsten von 1—4 Deniers oder von Baumwollgespinsten von $1^1/_2$—4 Deniers nicht überschreiten und die ohne Kämmen den Zwirnvorrichtungen zugeführt werden können. Er läßt künstliche Fäden beliebiger Herkunft nach dem Heraustreten aus den Spinnfdüsen oder den Fällbädern in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen oder Haspel von je nach der gewünschten Länge der Fadenlagen veränderlichem Umfange auflaufen. Hält er die Menge der aufgewickelten Fäden für genügend, so zerschneidet er die Fadenlage an einer oder mehreren Stellen der Spule oder des Haspels. Es liegt dann eine Lage gleicher oder paralleler Fäden, die so lang ist wie die ganze oder teilweise lineare Abwicklung der Spule oder des Haspels und so breit wie die Höhe des Zylinders, den sie vorher bildete. Da die Fäden unter sich parallel sind, können sie ohne Kämmen zu der Zwirnvorrichtung gegeben werden, wo sie wie Baumwolldochte oder Bourette behandelt werden. Erwähnt sei noch, daß eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens in der französischen Zusatzpatentschrift 15399 beschrieben ist. Vindrier schildert die Herstellung der parallelen Fadenlagen in derselben Weise, er hebt noch hervor, daß die Fäden von einem Ende zum anderen denselben Durchmesser haben, der nach Belieben eingestellt werden kann und bestimmt wird durch die Viskosität der Lösung, die Weite der Spinnöffnung, den beim Spinnen innegehaltenen Druck und den auf die Fäden durch die Abzugswalze ausgeübten Zug. Besonders macht er auf die Feinheit der so erzeugten Fäden aufmerksam, sie soll so sein, wie sie bei den üblichen Verfahren nicht erzielt werden kann. Denn die bisher gesponnenen Fäden müssen, um behandelt werden zu können, eine gewisse Widerstandsfähigkeit haben und können nicht unter 4—5 Deniers hergestellt werden, die Produkte des vorliegenden Verfahrens mit 1—2 Deniers. Diese Feinheit der Fäden ist besonders wertvoll für die Herstellung von Velour, Plüsch usw., für die Kunstseide mit 4 und mehr Deniers nicht zu verwenden ist. Künstliche Borsten stellt B. Borzykowski dadurch her, daß er Lösungen von z. B. Acetylcellulose und Gelatine durch Oeffnungen in warme Räume preßt, die Fällflüssigkeiten enthalten. Oder er löst Zellulose in Säure auf und fällt löst wieder und fällt die durch Pressen in Düsenform gebrachten Gebilde. Nach Angabe des Erfinders (schweizerische Patentschrift 56707) sind diese Borsten in bezug auf ihr Aussehen und ihr Verhalten bei der Verarbeitung und beim Gebrauch kaum von Tierborsten zu unterscheiden. Dabei sind sie billiger und von schöner weißer Farbe. Einen als Haarersatz verwendbaren Faden stellt die *Société Suisse de la Viscose* in Paris in der Weise her, daß in einer eigenartig geformten Düse ein Faden von z. B. Baumwolle mit einem Ueberzug aus Zellulose versehen wird. Der Faden wird unter Spannung durch die Düse geführt und es wird vermieden, daß er, nachdem er den Ueberzug erhalten hat, durch Abstreifen ungleichmäßig wird (schweizerisches Patent 55415). Eine Nachahmung von Stroh oder anderen in der Putzindustrie verwendeten Stoffen stellt J. E. Brandenberger dadurch her, daß er eine Zelluloselösung in Bandform fällt und das Band nach dem Fixieren und Trocknen gaufriert oder in anderer Weise verziert. Das Band wird dann in Streifen von der gewünschten Breite an-

schnitten und beliebig gefärbt und appretiert. Oder es wird für denselben Zweck durchbrochenes oder nicht durchbrochenes Gewebe auf beiden Seiten unter Zuhilfenahme von Klebstoff mit einer feinen Lage von Zellulose überzogen (französische Patente 436 186 und 436 187). Derselbe Erfinder stellt nach dem französischen Patente 447 618 Nachahmungen von Federn aus Blättern aus Viskose her. Der Umriß der Feder wird aus dem Blatt ausgeschnitten, in der Mitte bleibt ein Streifen stehen, der den Federkiel darstellen soll und durch Einschneiden vom Rande her bildet man die Fahnen. Einen kunstseidenen Gespinstfaden erhält endlich B. Loewe zu Paris dadurch, daß er an einem Naturseidefaden mehrere Kunstseidefäden anlegt, ließ die seitlichen Abzweigungen des Spinnrohres austreten, welches der Naturseidefaden durchläuft (D. R. P. 252 059 Kl. 29 a vom 28. April 1911).

Klebstoffe und Bindemittel
(ausser Leim, Gelatine, Dextrin und Kitten.)

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Kurt Boll. (Schluß.)

Weiterhin wird aus den Sulfit-Zellstoffablaugungen ein Dextrin genannter Klebstoff dadurch gewonnen, daß man der heißen auf ein spez. Gewicht von 1,315 bei 85° C eingedampften Lauge ein oder mehrere Salze (Aluminiumsulfat, Kalziumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Chlornatrium, Chlorkalium) unter stetem Umrühren zusetzt, worauf sich das Dextrin oben auf der Oberfläche abscheidet (D. R. Patent Nr. 81 643 Carl Daniel Ekmann in London, britisches Patent Nr. 2036/1893, amerikanisches Patent Nr. 550 12, französisches Patent Nr. 235 927, schwedisches Patent Nr. 5923, ungarisches Patent Nr. 163, italienisches Patent Nr. 35773/166, österreichisches Patent Nr. 44/569, kanadisches Patent Nr. 46 492, norwegisches Patent Nr. 3820). Um die verwendeten Salze wieder zu erhalten, braucht man der vom Dextrin befreiten Lauge nur Gelatine oder Leim zuzusetzen. Carl Daniel Ekmann in London, britisches Patent Nr. 20036/1893.

Die Dunkelfärbung des Dextrins soll weiter nach Ekmann dadurch vermieden werden, daß man der Sulfitlauge Zinkkarbonat oder -oxyd zusetzt oder man die bildet, wenn die Lauge alsdann nach Absetzenlassen und Abfiltrieren des Niederschlages eindampft (D. R. Patent Nr. 109 751, österreichisches Patent Nr. 3029, britisches Patent Nr. 189/1899, amerikanisches Patent Nr. 640 186).

Sulfitlauge führt Jacob Shotwell Robeson in Camden (New Jersey) dadurch in ein gutes Klebmittel über, daß er sie neutralisiert (mittels Kalk) und dann konzentriert oder im Vakuum eindampft (britisches Patent Nr. 22887/1906).

Frederick H. Patsch in Richmond (Virginia) umsetzt der Sulfitablauge ein Gemisch von Oel und Harz bei (amerikanisches Patent Nr. 809 730).

Bei der Herstellung von Zellulose abfallende Zellulosenlauge, die neben Gips und anderen mineralischen Bestandteilen einen erheblichen Prozentsatz an wasserlöslichem Pflanzenleim, vegetabilischem Albumin und Gummi enthält, wird nach dem Vorschlage von J. Seel und L. Oberländer in Wien zwecks Herstellung eines wasserbeständigen Klebmittels mit einer Proteinlösung (Glutin, Chondrin, Blut, Leim, Albumin, Kasein, Fibrin) und einer Lösung eines sauer reagierenden Salzes (Alaun, Ferrosulfat) behandelt (D. R. Patent Nr. 63 042).

Ferner wird Sulfitablauge der Zellstoffgewinnung dadurch zu einem Kleb- und Verdickungsmittel verarbeitet, daß man sie mit schwefliger Säure und deren Salzen behandelt, worauf man die Lösung mit Chlorat gemischt unter Druck so lange kocht, bis die darin befindliche Gerbsäure in Gallussäure und Zucker übergeführt und die färbenden und riechenden Stoffe zerstört sind, worauf man die Flüssigkeit mit Pectin gebenden und Gallert bildenden Stoffen in jedem Verhältnis mischen und konzentrieren kann (D. R. Patent Nr. 149 461, Dr. B. Alexander Katz in Görlitz, Arthur Schweinberg in Prag, österreichisches Patent Nr. 14 423, Anton Nettl in Prag, österreichisches Patent Nr. 757 337).

Weiterhin empfiehlt Max Elb, G. m. b. H., in Dresden-Leubnitz mit Aldehyden versetzte Sulfitcelluloseablauge beim Brikettieren von Holzkohlen, Steinkohlen, Torf, Lignit usw. als Bindemittel (D. R. Patent Nr. 173 686, österreichisches Patent Nr. 23 046). Der Aldehydgehalt der eingedickten Lauge soll die Bindekraft wesentlich erhöhen.

Sulfitablauge der Zellstoffabriken vereinigt ferner Jacob S. Robeson in Camden (New Jersey) mit Holzteer oder -pech zu einem Klebstoffeigenschaften aufweisenden Produkt (amerikanisches Patent Nr. 851 381). In gleicher Weise stellte er aus der genannten Ablauge und einem eisenhaltigen Material und Melasse oder an Eiweißstoffen reichen Mehlen oder endlich einem löslichen Eiweiß Klebstoffe her (amerikanische Patente Nr. 851 378, 851 379 und 851 380). Aelteren Datums ist die Erfindung Robesons (mit Kalkmilch) neutralisierte Sulfitablauge einzudampfen (amerikanisches Patent Nr. 833 634).

Die Wetterbeständigkeit der mit Sulfitcelluloseablaugen als Bindemittel hergestellten Briketts (aus Kohlen, Feinerzen, Gichtstaub und dergl.) wird nach der Erfindung der Gewerkschaft Pionier in Walsum a. Rh. dadurch erhöht, daß man den Sulfitablaugen vor, während oder nach dem Mischen mit dem Brikettiergut Chromverbindungen, (Chromsäure, Chromat, Bichromat) zusetzt (österreichisches Patent Nr. 51 961).

Zum Dichten von Behältern für Petroleum, Oel, Teer, Benzin und dergl. soll ferner das Klebmittel dienen, das man nach R. Jürgensen in Wollau (Steiermark), F. Nieß in Straßburg-Neudorf und G. Gumbel in Straßburg i. E. durch Mischen von auf 25° Bé eingedampften Zellstoffablaugen mit hydraulischem Kalk oder Zement oder einer anderen alkalischen Erde und Leim oder einem Eiweißstoff erhält (D. R. Patent Nr. 73 718).

Auf ein Bindemittel für Briketts arbeitet Dr. E. Trainer zu Wollach (D. R. Patent Nr. 161 675) ferner dadurch hin, daß er den Sulfitcellulose-ablaugen das Wasser so weit entzieht, daß eine pulverförmige Masse entsteht.

Auf elektrolytischem Wege endlich will Treiner ein stark klebendes und die unangenehmen Eigenschaften des Ausgangsstoffes nicht in so erheblichem Maße aufweisendes Klebmittel aus Sulfitzellstoffablauge erzielen (D. R. P. Perrot Nr. 239 675). Zu diesem Zwecke behandelt er die Lauge in einem mit Diaphragma versehenen elektrolytischen Bade abwechselnd an der Anode und Kathode.

8. Aus Kautschuk und Guttapercha hergestellte Klebstoffe

Zum Aufkleben von Lederschutzreifen auf Gummireifen soll sich eine mit pulverförmigem Trioxymethylen versetzte Kautschuklösung eignen (Gesellschaft Le Pen Cuir Symrou Allemand in Paris, D. Patent Nr. 170 933, österreichisches Patent Nr. 28 893).

Um Gegenstände aus Kautschuk, Leder, Gewebe, Holz, Eisen und dergl. zu leimen, verwendet man nach der Angabe der französischen Patentschrift Nr. 331 559 eine Kautschuklösung, die man auf die vorher aufgerauhten Flächen der Gegenstände aufbringt und nach dem Zusammenfügen (kalt) vulkanisiert (W. M. Kemberlin).

Eine Kautschuk-Kohlenwasserstofflösung empfiehlt ferner Henry Greenwell in Liverpool als Klebstoff für Briefumschläge (britisches Patent Nr. 14 448/1900).

Unentzündbar ist die Klebstoffeigenschaften aufweisende Lösung von Kautschuk in Kohlenstofftetrachlorid, Dichloräthan, Trichloräthan, Tetrachloräthan oder Trichlorbenzol (Trader Frankenberg Limited, Ralph Joseph Frankenburg und Frederick Henry Betteridge in Salford, britisches Patent Nr. 17 156/1903).

Unentzündbar ist auch der in der Federn- und Kautschukindustrie verwendbare Klebstoff von H. Prehon und Th. Truchelot, der aus Benzin, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Kautschuk und einer alkoholischen Kopal- oder Gummilacklösung besteht (französisches Patent Nr. 394 477).

Aus einer Asphalt- und Kautschuklösung gewinnt Ch. A. Carles de Candemberg ein Bindemittel, das nach der Vereinigung der damit zu verbindenden Teile eines Körpers mit einer Schwefelchlorür-Schwefelkohlenstofflösung kalt vulkanisiert wird (französisches Patent Nr. 354 801).

Zum Dichten von Konservenbüchsen empfahl J. Chr. Trieferrn eine halbflüssige Masse aus Kautschuk, einer Harzsubstanz, Paraffin und evtl. Arbert (französisches Patent Nr. 419 914).

Mischt man Kautschuk, Wachs und Harz, löst dieses Gemisch in einem dem getrockneten Endprodukt keinen Geruch verleihenden Lösungsmittel (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) und setzt man zu der Lösung Schwefelantimon, so erhält man nach dem Trocknen einen fest an Metall haftenden Klebstoff (G. Geelpo dr Leigi Terlo, schweizerisches Patent Nr. 41 598).

Aus Guttapercha, Schwefelkohlenstoff und Methyläther besteht das Klebmittel der britischen Patentschrift Nr. 16 673/1889 (James Saunders and Edward Kerry & Edward Campbell Kerry in Highgate).

Guttapercha, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Terpentin sind die Bestandteile des Leder- oder Kautschukbindemittels von Karl Kroner und Franz Zwieher in Karolinenthal bei Prag (britisches Patent Nr. 1197/1890).

Durch Lösen von Guttapercha oder dergl. in Schwefelkohlenstoff und Aether und Kochen des Gemisches erhält C. A. Perroo ein Bindemittel für Leder und dergl. (französisches Patent Nr. 377 838).

Guttapercha löst sich in Methyläther und Schwefelkohlenstoff zu einem Lederklebmittel (Herbert Edward Doneer in London, britisches Patent Nr. 7317/1903).

Guttapercha, Harz und Wachs von hohem Schmelzpunkt (Carnaubawachs) mischte Robert L. Johnstone in Glenridge (New Jersey) und erhielt auf diese Weise ein als Kleb- oder Isoliermittel geeignetes Produkt (amerikanisches Patent Nr. 832 610).

Aus anderen Harzen, Asphalt und dergl. hergestellte Klebstoffe

Zum Leimen von Papier fällt man Harzseife oder tierischen Leim mittels Gerbsäure in dem Faserbrei nach der Erfindung Ad. Leonhardts in Oedeshorn bei Bonn (D. R. Patent Nr. 34 420). Dadurch erhält man Papier, das leicht wieder in Fasern aufgelöst werden kann und sehr fest ist.

Wasserfest ist das Klebmittel, das George Ruthel in Kensal Green aus Harz, Leim, Guttapercha, Kautschuk, Holzteer, Mennige, Schwefelkohlenstoff und Zinkoxyd herstellte (britisches Patent Nr. 558/1890).

John Jeyer in Stratford mischte eine gekochte alkoholische Harzlösung mit Dextrin und eventuell Holzgeist oder Terpentin, Benzin oder Petroleum und gewann so ein für verschiedene Zwecke geeignetes (leuchtendes) Klebmittel (britisches Patent Nr. 853/1890).

Der Marmorleim von Christian Albert Jenrco in Chancery Lane besteht aus einem Gemisch von Kreide, gepulvertem Kalk, Harz und Leinöl oder dergl., das durch Erhitzen geschmolzen wird (britisches Patent Nr. 18 443/1892).

Als Kleb- und Isolierungsmittel zum Verlegen von Linoleum soll sich besonders die Masse eignen, die nach Vorschrift des D. R. Patents Nr. 140 198 (H. Jäger in Meißen) aus durch Zusatz eines Schweröles erweichtem und durch Zusatz von Harzen oder Harzersatzstoffen klebkräftiger gemachtem Teerasphalt besteht.

Durch Mischen der Lösungen von Mastix (in Terpentin) in Alkohol, Kolophonium, Sandarach und Dammargummi in Alkohol und Gelatine, Glyzerin und Borax in Wasser erzielt A. Gereon eine in der Wärme zu verwendende Klebpaste (französisches Patent Nr. 353 770).

Ferner besteht der Klebstoff von W. Ebbardt in Wien (österreichisches Patent Nr. 43 575, britisches Patent Nr. 3905/1910) aus einem Gemisch von Gummi, Zitronensäure, Chlorkalzium und Kristallwasser. Dieses Gemisch wird mit Alkohol versetzt, in Stangenform gepreßt und getrocknet.

Mischt man tierischen Teig mit Harz in annähernd gleichen Mengen unter Schmelzen, so entsteht nach Harold Kessel in Liverpool ein gutes Klebmittel (britisches Patent Nr. 8368/1904).

Zum Leimen von Papier und Karten soll man mit Vorteil eine Lösung aus Harzseife, Leim, Aluminiumsulfat und Wasser verwenden. Auch kann man eine Harzseifen-Gelatinelösung zu dem genannten Zwecke verwenden und dann ein Fällmittel (Tannin, Alaun usw.) auf die erstere einwirken lassen (M. F. Dobler, französisches Patent Nr. 328 178 und Zusatzpatent Nr. 2686).

Feuersicher und in getrocknetem Zustande unlöslich ist der Klebstoff aus Harz, Schwefelkohlenstoff, Zellulose und Alkalilauge nach der Erfindung von M Benoit (französisches Patent Nr 365 285)

Die Herstellung einer Harzmilch für Papierleimwerke gelingt nach Jules Barat in Paris durch Hindurchpressen eines Gemisches von Harzseife und Wasser durch ein Ventil und Expandierenlassen des Gemisches in einem Behälter (britisches Patent Nr 29553/1910)

Aus einem Gemisch eines vegetabilischen Gummis mit Wasserglas gelang es George Kelly in Hinsdale (Illinois) einen flüssigen Leim zu erzeugen (amerikanisches Patent Nr 830 329)

Als Bindemittel für Sand oder Farben empfiehlt John W Kelly in Chicago (amerikanisches Patent Nr 1003 139) ein Gemisch einer Harzsubstanz mit einem Kohlenwasserstoff(öl), Chlorkalzium, Salzsäure und chinesischem Holzöl

Zum Befestigen von Linoleum wird von F Suter in Berlin das Klebmittel empfohlen, das nach Patent Nr 155046 (österreichisches Patent Nr 20696 französisches Patent Nr 344820, amerikanisches Patent Nr 774986) durch Mischen von Mineral dem Asphaltdestillat Primol (der Firma Straßenbau Gesellschaft Zoeller, Wolfers Droege zu Berlin) Harzen und Alkohol gewonnen wird

Sodann erhält man nach dem Verfahren des französischen Patents Nr 363589 (Prosper Stevens) durch Lösen von Asphalt, Bitumen oder einer kautschukhaltigen Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzin, Naphtha) ein in der Kälte brauchbares Klebemittel

Ein Gemisch von Zinkweiß Leinöl, Firnis, Wachs, Asphalt und Terpentin ergibt ein beim Druck auf Metallblättern verwendbares Bindemittel (Max Hinrelmann in Muorhee)

9 Aus Nitrozellulose und Zelluloid hergestellte Klebstoffe

Einen gegen Feuchtigkeit widerstandsfähigen Leim für Leder erhält man nach F Kampichiel in Rom, wenn man Nitrozellulose in einem wenigstens teilweise Azeton enthaltenden Lösungsmittel (Methylalkohol, Essigäther, Benzol Nitrobenzol Eisessig) löst (schweizerisches Patent Nr 52717, französisches Patent Nr 415945 britisches Patent Nr 14586/1910) Nach Vorschrift des letztgenannten Patents kann man auch die Nitrozellulose gemischt mit Kampher, mit Azeton oder einem anderen mit Azeton gemischten Lösungsmittel behandeln

Für faserige und poröse Stoffe soll ferner der Klebestoff in erster Linie Verwendung finden, der von Kampichler durch Mischen einer Zelluloid-Azetonlösung mit einem Extrakt, der durch längeres Digerieren von Gummilack (Schellack) mit Azeton gewonnen wurde (D R-Patent Nr 253984, britisches Patent Nr 4253/1911)

Ferner vereinigen Ch J Dorange und C Tourrriot Schießbaumwolle, ein Harz (Sandarak, Kopal, Elemi, Kolophonium usw) und ein Lösungsmittel für beide (Aether Alkohol, Amylazetat, Petroläther Schwefelkohlenstoff Tetrachlorkohlenstoff, Benzin usw) zu einer in der Kautschukindustrie und dergleichen verwendbaren Lösung

Zelluloid gelöst in Amylazetat soll nach Samuel Hebday in Birmingham ein Klebemittel für Zelluloid darstellen (britisches Patent Nr 10110/1906)

Azeton, Zelluloid und Naphthalin sowie eventuell ein Alkohol und Aether bilden die Bestandteile einer Lösung, die nach V F Lesage (französisches Patent Nr 399369 und Zusatzpatent Nr 12121) mit Lösungen von Paragummi in Benzin, Guttapercha in Aether und Terpentinöl zu einem Klebmittel vereinigt werden

Mit „Ideal Leim" bezeichnet Ch G Lohrecht das Produkt, das er durch Lösen von 200 g Zelluloid in 800 g Azeton erzeugt (französisches Patent Nr 372207)

Zum Etikettieren von Wachstuch für Buchbindereizwecke empfehlen in neuester Zeit H Carle in Berlin und C L Ebert in Dresden das als Bindemittel bekannte Gemisch aus Zelluloid, Harzstoffen, Essigsäure, Alkohol und eventuell Kiefernöl (D R Patent Nr 254193)

10. Aus Zucker und sonstigen bisher nicht genannten organischen Stoffen hergestellte Klebstoffe

Glukose (Zucker) Borsäure und kalzinierte Magnesia macht John Everhed in Kenley (England) zu einem klar bleibenden, nicht hygroskopischen Bindemittel (amerikanisches Patent Nr 829006)

Originell ist zweifellos das Verfahren von Jules Penaud, das zu dem Saccharogummi genannten Klebstoff führt Nach diesem Verfahren wird Zucker in organische, stickstoffhaltige Substanzen (Blut, Urin usw) in geringen Mengen enthaltendem Wasser gelöst und dann mehrere Stunden zwischen 10 und 20° C unter Rühren der Luft ausgesetzt Nach mehreren Tagen bildet sich eine viskose Flüssigkeit die eventuell in den Saftkonzentratoren der Zuckerindustrie ähnlichen Apparaten eingedickt werden kann Auch kann das Produkt für bestimmte Zwecke dialysiert werden und dient zum Verdicken von Farben, in der Kräuterei und Pharmazie als Ersatz für arabischen Gummi und dergleichen (französisches Patent Nr 339228)

Aus zellstoffhaltigen Substanzen (Holz, Baumwolle Getreidehalme usw) gewinnt man nach Edward P Cunningham und Felix C Thiele in Sugarland (Texas) ein Bindemittel wenn man sie mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Pyrosulfat verrührt und einen elektrischen Strom hindurchleitet (amerikanisches Patent Nr 637090) Es bildet sich Arabinose, die ausgewaschen und mit Kalk neutralisiert wird.

Weiterhin haben A. Borrert Rrege in Offenburg, J Müller und E Knecht in Basel die Kleie und andere Getreideabfälle in der Weise auf einen dem Gummi arabicum ähnelnden Klebstoff verarbeitet daß sie aus der durch Kochen der Abfälle mit Kalkwasser erhaltenen Lösung das dextrinartige Produkt durch Zusatz von Säure oder Alkohol ausfällten und die von diesem Niederschlag abgetrennten Mutterlaugen nach erfolgter Klärung und Entfärbung eindampften, wobei der Klebstoff gewonnen wurde (D R Patent Nr 132777)

Zellulosexanthogensaurer Kali im Gemisch mit Zink- oder Tonerdeharzseife stellt nach Clayton Beadle in London ein in erster Linie für Buchbindereien geeignetes Klebmittel dar (amerikanisches Patent Nr 569704)

II. In erster Linie aus anorganischen Stoffen hergestellte Klebstoffe.

Ein dem Leim an Bindekraft nahe kommendes Mittel erzielt man durch Mischen von konzentrierter Wasserglaslösung, Talcum, Kreide, Natronlauge und eventuell Borax (M. Benn und C. Gnorricht in Breslau, D. R. Patent Nr. 109 666). Der so erhaltene flüssige Klebstoff läßt sich ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahren.

Aus Phosphorsäure, Kalk, Aluminium, Eisenoxyd und Bleioxyd besteht der nach der Angabe der französischen Patentschrift Nr. 397 461 (Charles Coquerelle) erhältliche Klebstoff für Kautschuk, Leder usw.

Nach L. Grote und E. Perry erhält man aus einem Hypochlorit (Magnesiumhypochlorit) und Wasserglas ein gutes Bindemittel, dem man eventuell noch Gummi, Leim, Bleinitrat und Füllstoffe zusetzen kann (D. R. Patent Nr. 161 637, französisches Patent Nr. 349 839, britisches Patent Nr. 21 840/1903, amerikanisches Patent Nr. 789 607).

Ein Bindemittel für Glas, Porzellan und dergleichen gewinnt John Thomas Norman in Oxford durch Mischen von Ton, Schwerspat, Natriumsilikat, Tragant oder dergleichen und Wasser (britisches Patent Nr. 23 976/1907).

Ueber Kunstharze.

[Schluß.]

Von Professor Max Bottler.

Ueber die neuere Entwicklung des Bakelites berichtet nach einem Referat der Chem. Ztg. (Rep. 1912 p. 159) L. H. Baekeland im Journ. Ind. Eng. Chem. 1911, Bd. 3, p. 931—938[1]). Es werden eingehend die früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Phenolen auf Aldehyd (siehe Kunststoffe 1, 1911 p. 3, 28, 69) unter Berücksichtigung seiner eigenen diesbezüglichen Arbeiten besprochen[2]). L. H. Baekeland hat nicht nur harzartige Körper durch direkte Einwirkung von Phenol auf Formaldehyd hergestellt und untersucht, sondern auch solche, welche bei Einwirkung von Formaldehyd oder ihm ähnlich wirkenden Verbindungen (Paraform, Hexamethylentetramin usw.) auf Phenolalkohole und Salicylsäure entstehen. Letztere Produkte sind als Bakelite, Novolack usw. beschrieben worden, und es wurden über dieselben schon früher (Kunststoffe 1, 1911 p. 3, 28, 69) entsprechende Mitteilungen gemacht.

L. H. Baekeland (Vortrag VIII. Internationaler Kongreß New York 1912[3]) erklärt die Bezeichnung „Phenolformaldehydkondensationsprodukte" für etwas unpassend und empirisch, da sich diese Produkte auch ohne die Verwendung von wirklichem Formaldehyd $H\cdot CHO$ oder CH_2O erzeugen lassen. Statt des letzteren sind verschiedene Methylenverbindungen (Methylen, CH_2) für diesen Zweck geeignet und es gibt mindestens einen Fall, in welchem man eines dieser Produkte durch die Hydrogenation der Carboxylgruppe $\left(\text{Carboxyl} - CO_2H = -C\left\langle{O \atop OH}\right.\right)$ von Salicylsäure $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ mit nachfolgender Dehydrierung erhalten kann. Formaldehyd $H\cdot CHO$ oder CH_2O kann als Oxyd des zweiwertigen Radikals Methylen, $CH_2 =$ betrachtet werden. Es liegen Beweise dafür vor, daß die Kondensationsprodukte von dem obgenannten „schmelzbaren Harz" Typ Salicylprodukte von verhältnismäßig einfacher Zusammensetzung sind, die durch Dehydrierung aus Phenolalkoholen gewonnen wurden. Durch Reaktion einer ausreichenden Menge Formaldehyd CH_2O oder Paraform $(CH_2O)_3$ auf Phenol, $C_6H_5(OH)$ in Gegenwart von sauren Kondensationsprodukten bezw. in saurer Lösung können sich Produkte von dem schmelzbaren Salicyltyp bilden, namentlich, wenn überschüssiges Phenol vorhanden ist. Durch Reaktion von Formaldehyd oder äquivalenter Stelle wie Paraform $(CH_2O)_n$, Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ auf Phenol, $C_6H_5(OH)$ bei Anwesenheit kleiner Mengen von Basen wird schließlich das unlösliche und unschmelzbare Kondensationsprodukt „C", welches durch seine Stärke, Härte, physikalische und chemische Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet ist, erhalten. Als Base läßt sich Ammoniak (H_3N) verwenden; dieses wirkt zunächst auf Formaldehyd (CH_2O) ein und erzeugt Hexamethylentetramin (nämlich $6\,CH_2O + 4\,H_3N = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$), welches bei Beginn der Reaktion aus der Masse extrahiert werden kann. Das Hexamethylentetramin wirkt dann weiter auf Phenol, $C_6H_5(OH)$, ein und bildet unter Einwirkung von Wärme das Schlußprodukt unter Wiederfreimachung des Ammoniaks. Mit anderen Worten, Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4$ kann man an Stelle von Formaldehyd und Ammoniak verwenden. Das Produkt „C" läßt sich auch durch Einwirkung von Formaldehyd oder einer äquivalenten Methylenverbindung (Verhältnis mindestens 1 Mol. CH_2O und 6 Mol. Phenolalkohol) erzeugen. Man kann — behufs Herstellung des Produktes „C" — statt Phenolalkohol die Dehydrierungsprodukte des letzteren oder Salicylprodukte benutzen. Diese Salicylprodukte lassen sich durch unmittelbare Einwirkung von Phenol, $C_6H_5(OH)$, auf eine ungenügende Menge Formaldehyd darstellen, welches dabei ein schmelzbares Salicylharz (siehe oben) liefert unter Abscheidung von Wasser durch chemische Kondensation. Das schmelzbare Produkt wird mit Formaldehyd CH_2O, Paraform oder Paraformaldehyd, $(CH_2O)_n$, Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ oder anderen geeigneten Stoffen gemengt und erhitzt, wobei sich weiteres Wasser und — falls Hexamethylentetramin benutzt wurde — auch Ammoniak abscheidet. Bei den Prozessen wird viel Wärme frei, letztere entwickelt große Quantitäten gasiger Produkte. Die störende Bildung der Gase läßt sich durch geeigneten Gegendruck in der Presse oder auf andere Weise vermeiden. Durch Zusatz geringer Mengen Ätznatron oder ähnlicher fixer Alkalien wird der Prozeß beschleunigt, auch erzielt man weniger poröse Produkte. Obwohl letzteren eine bedeutende Stärke, Härte und Beständigkeit eigen ist (siehe oben), mangelt ihnen doch Biegsamkeit.

Neuerdings ist es aber gelungen, eine leichte Bearbeitbarkeit des Bakelites herbeizuführen. Durch Vermengung der Bakelitemasse mit Faserstoffen u. dgl. läßt sich das Anwendungsgebiet beträchtlich ausdehnen. Während Kautschuk oder Zelluloid in diesem Falle weicher werden, nimmt Bakelite dadurch an Härte noch zu; dies ist darauf zurückzuführen, daß der schmelzbare Teil „A" die Fasermasse (z. B. Asbestfasern) gleichmäßig durchdringt.

[1]) Seifens. Ztg. 1912, No. 22, p. 625.
[2]) Chem. Ztg. 1909, p. 266, 317, 326, 347, 358, 473; Rep. 909, p. 110, 459.
[3]) Kunststoffe 1912 S. Nr. 1.

und nicht wie beim Kautschuk oder Zelluloid nur an der Oberfläche sich ansetzt. Behufs Anfertigung von Knöpfen, Isolatoren, Phonographenwalzen, Messerschalen, gepreßten Platten usw. stellt man gegenwärtig Massen aus gewöhnlichem Asbest und Bakelit her, die nachher heiß gepreßt werden. Gepreßtes, mit Bakelit imprägniertes Papier wird bei uns vielfach für elektrostatische Maschinen gebraucht; solches Papier ist widerstandsfähig gegen Ozon. Sehr gute Erfolge wurden erzielt bei Anwendung des Bakelites als Leimersatz. Pinsel, deren Haare durch Behandlung mit Bakelitmasse befestigt werden, sind äußerst haltbar. Eine verdünnte alkoholische Lösung der Lösung „A" verleiht allen darin eingetauchten Gegenständen, wenn man sie gleich darauf im Ofen bei 120° C behandelt, eine harte, feste Schutzschicht. Auch im Laboratorium kann Bakelite vielfach verwendet werden.

Zur 5. Gruppe der harzartigen Kunstprodukte gehören die von H. Lebach erfundenen Resinite. Diese Präparate, welche auf chemischem Wege (Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd) erzeugt werden, sind bezüglich ihrer Eigenschaften von allen Natur- und Kunstharzen verschieden. Resinit unterscheidet sich von Bakelite weniger durch die Art seiner chemischen Zusammensetzung als durch die physikalische Beschaffenheit der zum unlöslichen und unschmelzbaren Endprodukt führenden Zwischenstufen und durch die Methoden, nach welchen man seine Ueberführung in das Endprodukt vornimmt. Resinit wird gegenwärtig — je nach dem Verwendungszweck (Imprägnierung, Herstellung von Emaillen, Kitten u. dgl., zu Druckclichés, Abgüssen zum Modellieren, zur Anfertigung von Schildern aller Art, Erzeugung wasser-, sprit-, säure- und alkalifester, glänzender Ueberzüge) — in einer großen Reihe von Modifikationen geliefert, welche zum Verwechselungen mit den verschiedenen Spielarten von Bakelite zu vermeiden, mit römischen Zahlen bezeichnet sind. Hierbei werden die flüssigen bezw. plastischen Stufen, welche sämtlich der „A"-Form des Bakelites entsprechen, durch den Zusatz „Masse" bezeichnet, während die fertigen Produkte, welche der „C"-Stufe beim Bakelite gleichen, die einfache Benennung „Resinit II, III usw." führen. Da schon früher (Kunststoffe 1, 1911, p. 3, 28, 69 und ausführlich in derselben Zeitschrift 2, 1912, Nr. 10, p. 199—200) über „Resinit, seine Eigenschaften und Anwendung" berichtet wurde, so ist hier auf diese Artikel zu verweisen.

Das Phenol wird auch noch in anderer Weise zur Erzeugung unschmelzbarer Massen verwendet, die insoferne in Beziehung zur Lackindustrie stehen, als sich mittels derselben schützende und isolierende Ueberzüge herstellen lassen. Es wurde erkannt, daß trocknende und nicht trocknende Oele und Fette (pflanzlichen und tierischen Ursprungs) infolge Erhitzens mit Phenol ein hervorragendes Trockenvermögen erlangen.

Hierauf beruht ein Verfahren von Kaspar Winkler, Zürich (D. R. P. Nr. 247 373), nach welchem hauptsächlich trocknende Oele, in erster Linie chinesisches Holzöl (aber auch Baumwollsamenöl, Saffloröl und ähnliche) mit Phenol erhitzt werden. Die so behandelten Oele usw. bilden nach dem Eintrocknen höchst elastische, glänzende, unschmelzbare, zähe Massen, welche sich gegen Säuren und Alkalien in hohem Grade indifferent zeigen und organischen Lösungsmitteln widerstehen. Da die nach der Winkler'schen Methode erzeugten Produkte sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge eignen, so können sie an Stelle von Lacküberzügen Verwendung finden.

K. Winkler erhielt auch ein weiteres Patent (D. R. P. 252 139) für ein Verfahren zur Erzeugung schnell trocknender Massen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. Es werden Oele und Fette, gegebenenfalls bei Gegenwart bekannter Trockenmittel und Verdünnungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl, mit amorphem Phosphor auf Temperaturen über 150° erhitzt.

In die 6. Gruppe der künstlich hergestellten Harzpräparate wurden solche Produkte eingereiht, welche größtenteils als Schellackersatz dienen und meist durch Zusammenschmelzen natürlicher Harze — bisweilen unter chemischer Behandlung (z. B. Chlorierung) und Beimengung verschiedener Materialien — erzeugt werden. Die in neuerer Zeit hergestellten Formaldehydharze — wie z. B. Schellackersatz von Ernst Noa (D. R. P. 237 743), sowie das zu Polierzwecken verwendbare Formaldehydharz von K. Rebaund — sind wie die schon früher von mir (Kunststoffe I, p. 30, 69 und II, p. 9) beschriebenen, auch als Schellackersatzmittel empfohlenen Harzpräparate, z. B. Metaholin S (D. R. P. 201 261 I. d. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld), aus Zweckmäßigkeitsgründen bereits in der 3. Gruppe untergebracht worden. L. H. Baekeland hat seinerzeit darauf aufmerksam gemacht, daß die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd je nach den Bedingungen und Mengenverhältnissen zwei ganz verschiedene Klassen von harzhaltigen Körpern geben kann. Die 1. Klasse umfaßt Produkte, wie sie Blumer, De Laire, Thurlow und andere erhielten. Letztere Präparate sind allgemein als „Schellacksurrogate" bekannt und auch wiederholt — zunächst von mir (Kunststoffe I, p. 30, 69 u. II, p. 9) und dann auch in dem Artikel „Schellackersatzmittel" (Kunststoffe II, p. 151, 164) beschrieben worden. L. E. Andés hat früher (Neueste Erfindungen und Erfahrungen 25, H. 9, p. 403) die Schellacksurrogate in zwei Hauptgruppen untergebracht: 1. Kombinationen verschiedener Harze, gefärbt oder nicht gefärbt, mit oder ohne wechselnde Mengen von indischem Schellack. Ihre Herstellung beruht auf Schmelz- oder Löse- beziehungsweise Fällungsverfahren und sie kommen in Form feinerer oder gröberer Pulver, Bruchstücken, Platten (Knopflackform) oder in Stengeln (Tranenart) vor; 2. fälschlich als „synthetische Harze" bezeichnete Produkte, das heißt chemische Erzeugnisse von harzartigem Charakter, aus nicht harzigen Materialien hergestellt. Zur 2. Gruppe gehören die schon mehrmals erwähnten Formaldehydharze, das sind diejenigen harzartigen Kondensationsprodukte, welche aus Phenolen, Kresolen (o-Kresol), Naphtholen (α-Naphthol) usw. mittels Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen (in Gegenwart von Säuren usw. und Verdünnungsmitteln) erzeugt werden. Da gegenwärtig Harzpräparate vorkommen, welche man in der Weise herstellt, daß natürlichen Harzen bezw. Harzgemengen geringe Quantitäten reaktionsfähiger Aldehyde (Formaldehyd, Paraformaldehyd, Trioxymethylen usw.) in der Hitze zugesetzt werden (z. B. D. R. P. 207 549, betreffend Schellackersatz von H. Engelhardt und H. Beyersmann in Schöneberg), anderseits auch Harzpräparate unter Verwendung von Harzsäuren (meist Kolophonium) oder hochmolekularen Fettsäuren und Salzen aromatischer Amine und Formaldehyd behufs Bildung von Anhydroformaldehyd-Verbindungen

[1]) Chem. Ztg. 1911, Rep. 285 d. Pharm. Zentralhalle 53, IV 2, p. 1311.

(D. R. P. 222512 f. L. Berend) erzeugt werden, so müßte die im ganzen zutreffende Einteilung von L. E. Andés — bezüglich der 2. Hauptgruppe — eine andere Fassung erhalten. E. J. Fischer unterscheidet folgende fünf Gruppen: 1. Natürliche schellackähnliche Harze, 2. schellackhaltige Schellackersatzmittel, 3. Ersatzmittel aus natürlichen Harzen oder harzhaltigen industriellen Abfallprodukten, 4. Ersatzmittel aus Phenolen und Phenolderivaten, 5. Ersatzmittel aus den Destillationsprodukten des Harzes, Holzes, Erdöls usw. Auch zufolge dieser Einteilung können z. B. die der Hauptsache nach aus natürlichen Harzen, jedoch unter Aldehydzusatz (D. R. P. 207549) und die aus Harzsäuren (Kolophonium) oder Fettsäuren (Oelsäure), Anilin und Formaldehyd (D. R. P. 222510) erzeugten Harzmassen in den oben genannten Gruppen nicht untergebracht werden. Da in neuerer Zeit für reine Schellacksorten niedrigere Preise gefordert werden, hat die in großem Umfange betriebene Fabrikation von Schellacksurrogaten, von denen allerdings verhältnismäßig nur wenige zu praktischen Zwecken verwendbar waren, seit ca. 2—3 Jahren erheblich abgenommen. Manche Patentinhaber stellten (nach mir gewordener Mitteilung) überhaupt den Betrieb ein. Bei aufsteigenden Schellackpreisen werden sich aber die Fabrikanten wieder mehr für die Erzeugung guter Schellacksurrogate interessieren. Es dürfte hier auf Versuche mit Phenolharzen aufmerksam zu machen sein, welche von der Wiener Versuchsanstalt für chemische Gewerbe ausgeführt wurden. Es sollten zwei Harze, welche durch Kondensation von Formaldehyd und Phenol nach verschiedenen Methoden erzeugt und als „saures Harz" und „alkalisches Harz" bezeichnet waren, einer Behandlung unterzogen werden, durch welche sie zwar ihre Sprödigkeit, nicht aber auch die Härte verlieren. Zusätze verschiedener Mineralöle und Harzöle ebenso wie „Florizinzusatz" ergaben keine brauchbaren Resultate. Hingegen lieferten ganz geringe Zusätze von Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd und Zinkoxyd zu dem „sauren Harz" ein besseres Produkt. Noch besser fielen die Resultate aus, wenn dem „sauren Harz" verschiedene Basen organischer Natur wie Anilin, Diphenylamin, Phenylendiamin oder Naphthylamin in kleiner Menge zugesetzt wurden. Eine Verbesserung des „alkalischen Harzes" in der oben angedeuteten Richtung ist aber nicht gelungen. Es wird in dem Artikel nicht erwähnt, ob es sich um Schellackersatzmittel handelte, jedenfalls kann man aber die festgestellten Resultate bei der Herstellung von Schellacksurrogaten verwerten. Viele der künstlichen Ersatzmittel für Schellack, die zumeist für Polierzwecke benutzt werden sollen, weisen Eigenschaften auf, welche sie hierzu nur schwer oder gar nicht geeignet machen. Die weingeistige Auflösung solcher Produkte ist oft sehr klebend, wodurch sich der Polierballen anbackt und das Arbeiten erschwert wird, oder es dringt die Polierflüssigkeit zu wenig in die Poren des Holzes ein, oder man muß zuviel von dem Produkt verwenden usw. Der Fabrikant muß darauf Bedacht nehmen, ein Produkt zu erzeugen, dem die gerügten Mißstände nicht anhaften. Manche der im Handel vorkommenden Schellackersatzmittel, wie z. B. der von mir schon früher besprochene Rubinum-Schellack (Gustav Ruth, Chem. Fabrik Wandsbek-Hamburg), eignen sich für Polierzwecke. Die mittels 95prozentigen Alkohols hergestellte Lösung dieses Präparates (1 : 2) ist ein guter Polierlack. Das Polieren muß ausschließlich mit Paraffinöl vorgenommen werden, man erzielt feste (nicht spröde) Polierflächen. Gegenwärtig wird ein „neuer Schellackersatz"[1]) als Produkt empfohlen, das man nach folgendem Verfahren herstellen soll: Spritlösliche Harze (Manilakopal, Sandarak, Akaroidharz) werden zunächst mit Kalilauge behandelt, wodurch eine Harzseifenlösung entsteht. Letztere versetzt man mit Säure, um die Harzsäuren zu fällen. Den Harzsäuren werden dann feste Fettsäuren (Stearin, Palmitinsäure) beigemengt. Das so gewonnene Produkt ist in Alkohol löslich. Vorgenanntes Verfahren ist aber nicht mehr neu, denn schon seit einigen Jahren werden — behufs Herstellung von Schellackersatzmitteln — Weichharze, wie weiche Manilakopale, Sandarak usw. in Alkalilauge (Kalilauge) gelöst, wodurch man eine Harzseifenlösung erhält. Dann wird irgendeine Fettsäure oder Stearinsäure versetzt und der Harzseifenlösung beigefügt. Hierauf fällt man mittels einer verdünnten Mineralsäure aus und trocknet das gefällte Produkt. Durch den Stearinzusatz soll die Klebefähigkeit der Harze aufgehoben bezw. gemildert werden. Auch nach dem bekannten Verfahren von C. Ludwig in Schwerin in Mecklenburg (D. R. P. 178834) stellt man zunächst durch Verseifung von Manilakopal, Sandarak — oder für farbige Polituren Akaroidharz — mittels Aetzkalilösung eine Harzseifenlösung her, welcher Holzölsäure oder Leinölsäure (5 Proz. vom Harzgewicht) zugesetzt wird. Dann fällt man die filtrierte, mit etwas Wasser verdünnte Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure, wäscht den gewonnenen Niederschlag gründlich mit Wasser aus und trocknet.

Das von C. Ludwig erzeugte Produkt führt den Namen „Achatschellack", es ist schmelzbar und in Weingeist löslich. Zur Herstellung von Polierflüssigkeit eignet sich Achatschellack P (frei von Kolophonium und Akaroidharz), man verwendet zum Polieren Mineralöl (Vaselinöl). Bezüglich der übrigen Schellackersatzmittel ist auf die früher veröffentlichten Artikel in dieser Zeitschrift (siehe oben) zu verweisen. In die sechste Gruppe wurden auch noch andere Harzprodukte, wie z. B. Kombinationen von Harzen mit anderen Materialien, durch mechanische Mittel veränderte natürliche Harz usw., sowie auch Terpentin- und Asphalt-Ersatzstoffe (letztere wegen ihrer Verwendung in der Lackindustrie) gereiht. Ludwig Krohn (Berlin, D. R. P. 117803) stellt durch Zusammenschmelzen von gut ausgetrocknetem Kautschuk und völlig wasserfreiem Kolophonium bei niedriger Temperatur, Zusatz von Zinkweiß (Zinkoxyd) oder einem anderen Fremdkörper zur heißflüssigen Kautschuk-Kolophonium-Schmelze eine Masse her, die nach Zusatz von Kolophoniumlösung (hergestellt aus 50 Teilen wasserfreiem Kolophonium, 40 Teilen absolut. Alkohol und 40 Teilen Benzin) zu Anstrichen verwendet werden kann, welche widerstandsfähig gegen Wasser und Säuren sind.

Nach einem Patent (D. R. P. 203795) der Deutschen Konservierungsgesellschaft für Nahrungs- und Genußmittel G. m. b. H. in Berlin soll eine Komposition, die durch Verschmelzung von Harz (z. B. 50 Teile), Paraffin (38 Teile) und kautschukartig verdicktem Leinöl (12 Teile) hergestellt wird, als Brauerpech dienen. J. Th. Streng (D. R. P. 12811) stellt eine geschmacklose Harzkomposition, welche auch als Brauerpech Verwendung finden soll, aus Kolophonium (ca. 90 Teile) und einem geschmacklosen fetten Oel wie Palmöl, Mohnöl u. dgl. (ca. 10 Teile) her.

Eine dem natürlichen Bernstein ähnliche,

[1]) Revue de la Droguerie d. Seifens. Ztg. 1911 Nr. 24, p. 668.

mithin auch als Bernsteinersatz verwendbare Masse sucht A. Spiller, Wien (D. R. P. 247 734) aus Kopalen in der Weise zu erzeugen, daß diese Harze zunächst mit Wasser während ca. 2—3 Stunden gekocht werden, um das Schälen zu erleichtern. Hierauf muß man das Schälen der Kopale mit Sorgfalt ausführen. Die geschälten Kopale werden in kleine Stücke zerlegt und dann mittels Schwefelkohlenstoffs getränkt. Es resultiert eine weiche Masse, welche man in eine luftdicht abschließbare Preßform bringt und in dieser einem starken Druck aussetzt. Schließlich soll die in der Preßform unter Druck befindliche luftdicht abgeschlossene Masse während längerer Zeit einer gleichmäßigen Hitze von ungefähr 100 Grad ausgesetzt werden.

Ueber Bernsteinersatzmittel berichten J. Marcusson und G. Winterfeld (Kunststoffe I, 1911, Nr. 15). In neuerer Zeit hat der Preßbernstein, welcher durch Zusammenpressen kleinerer, an sich minderwertiger und schwer zu verarbeitender Bernsteinstückchen unter hohem hydraulischem Druck (bis zu 3000 Atmosphären) und gleichzeitiger Erwärmung gewonnen wird, eine gewisse Bedeutung erlangt. Weiter kommt als Ersatz für Preßbernstein der bereits in dieser Abhandlung und auch früher von mir besprochene gehärtete Kopal (Chem. Rev. über die Fett- u. Harzind., 1910, Nr. 12 und 1911, Nr. 1 u. 2) in Betracht. F. Spiller (Wien, D. R. P. 207 744) stellt aus Kopal (siehe oben) eine bernsteinähnliche Masse her, welche zur Fabrikation von Schmucksachen verwendet wird. Das Spillersche Verfahren beruht auf der Annahme, daß die geringere Härte der Kopale gegenüber Bernstein auf einen höheren Gehalt der ersteren an öligen Anteilen zurückzuführen ist und daß sich durch Verminderung des Oelgehaltes unter geeigneten Bedingungen aus Kopalen ein Erzeugnis von der Härte des Bernsteins gewinnen läßt. F. Spiller führt folgendes Beispiel an: 1 kg Zanzibarkopal wird in einem Autoklaven von 2 l Fassungsraum mit 1 l Wasser und 5 g Bernsteinsäure so lange erhitzt, bis der Druck 20 Atmosphären beträgt; dieser Druck wird ca. 48 Stunden beibehalten. Nach dem Erkalten muß man die nun stark wasserhaltigen Stücke noch durch vorsichtiges Erwärmen zuerst auf 40 bis 50 Grad, dann auf 100 Grad und schließlich auf 130 Grad vom aufgenommenen Wasser befreien. An Stelle der Bernsteinsäure sollen auch Benzoesäure und ähnliche Verbindungen Verwendung finden können.

Die zumeist im Handel gewöhnlich unter der Bezeichnung „venetianische Terpentine“ vorkommenden Terpentinsorten werden in den meisten Fällen in der Weise gewonnen, daß man helles Kolophonium mit raffiniertem Harzöl (dünn- oder dickflüssig) zusammenschmilzt, der erhaltenen Schmelze Terpentinöl oder ein anderes ätherisches Oel (nach Andés Kümmelöl, Zitronellaöl) beimengt und dann die Mischung durch ein feinmaschiges Sieb gießt, um die mechanisch beigemengten Unreinheiten zu beseitigen. Behufs Verbesserung der erzielten Produkte soll manchmal (nach Andés) auch Elemiharz in kleinen Mengen zugesetzt werden. Es ist allgemein bekannt, daß man nicht selten noch einen gewissen Prozentsatz von echtem Terpentin hinzufügt. Im Handel kommen jedoch auch z. B. unter der Bezeichnung „Venetianer Terpentin“[1] (transparent) usw. Produkte vor, welche einen feinen Terpentingeruch besitzen und garantiert frei von Harzen sowie Harzölen und Mineralölen sind. Für die Lackfabrikation können solche Terpentine mit Vorteil verwendet werden, da die daraus hergestellten Lacke nicht kleben und Glanz und Elastizität zeigen. Andés[2] äußert sich bezüglich der nach obigem Verfahren erzeugten Kunstterpentine folgendermaßen: Es liegt wohl auf der Hand, daß Kompositionen, die Harzöl enthalten, in Lacken nicht jene Wirkungen äußern können, welche die natürlichen Terpentine auszeichnen. Diese letzteren trocknen in dem Lack, welchem sie in ganz bestimmten Mengen zugesetzt werden, und mit demselben aus, und die Elastizität muß im Laufe der Zeit abnehmen, in dem Maße, als das ätherische Oel sich verflüchtigt. Das Harzöl aber trocknet nie aus; es löst sich nicht einmal vollständig im Lack (Spiritus) und es macht die trockene Schicht weich und selbst klebrig, ohne elastische Wirkung zu äußern. Nach einem für L. L. Biseo in Saronno (Italien) in Oesterreich (P. 6673) und in Belgien (P. 148 550) patentierten Verfahren zur Herstellung von Terpentinersatz, welcher längere Zeit an der Luft klebrig bleibt und nicht zu rasch trocknet, soll in eine Lösung von Kolophonium in Harzöl und Terpentinöl eine verdünnte wässerige Soda- oder Pottaschelösung derart eingetragen werden, daß die gebildete Harzseife, welche in dem entstandenen Produkte gelöst bleibt, eine gewisse Menge Wasser enthält. Das gewonnene Produkt soll landwirtschaftlichen Zwecken dienen; für die Lackfabrikation ist es nicht geeignet.

Da erst kürzlich von J. Marcusson (Mitteilungen aus dem K. Mat.-Prüf.-Amt, Großlichterfelde W., Jahrgang 30, Heft 2 der Chem. Revue über die Fett- und Harzind. 1912, 19, Heft 7) die wichtigsten Kunstasphalte, wie Steinkohlenteerrückstand, Braunkohlenteerpech, Fettpech und Erdölrückstände nach ihrer Gewinnung und Zusammensetzung charakterisiert und gleichzeitig deren Eigenschaften und die Prüfungsverfahren, welche zur Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt sowie zum Nachweis von Ersatzstoffen im Naturasphalt dienen, besonders hervorgehoben wurden, ferner E. J. Fischer die künstlichen Peche und Asphalte (Kunststoffe I, Nr. 22, 23, 24) einer eingehenden Besprechung unterzog, so dürfte zunächst nur ein neueres patentiertes Verfahren zur Erzeugung von Massen, welche in der Asphaltindustrie Verwendung finden können, zu erwähnen sein. J. Grappe und Otto Berger, Obertürkheim (D. R. P. 247 501) stellen zähe, fadenziehende, klebrige Massen, welche als Asphaltersatzstoffe benutzt werden können, in der Weise her, daß sie Harze oder harzartige Produkte, wie z. B. Fichtenharz, Abfallpech u. dgl. zum Schmelzen bringen und die geschmolzene Masse bis auf ca. 200° C erhitzen. Dann wird letzterer Schwefelsäure (10—30 %) zugesetzt. Hierauf läßt man die Masse auf ca. 80° C abkühlen und beseitigt die nicht verbrauchte Schwefelsäure durch verdünnte Natronlauge aus dem Produkte. Die gewonnene zähe, fadenziehende klebrige Masse eignet sich besonders für Asphaltlacke; sie soll auch als Leinölersatz und als Stock- und Bindeöl in der Wagenschmierindustrie verwendbar sein.

Gegenwärtig gebraucht man besonders Steinkohlenteerpech (als Ersatz für natürlichen Asphalt) nicht selten zur Herstellung von Asphaltersatzlacken. Das Steinkohlenteerpech (spez. Gewicht 1,0—1,3) kommt in Form schwarzer, etwas harzartiger, mehr oder weniger spröder Massen vor, es besitzt einen muscheligen Bruch und riecht schwach nach Teer. Behufs Bereitung von Lacken löst man das Steinkohlenteerpech in Benzol, Terpentinöl und anderen Lösungsmitteln und setzt zur Lösung Leinölfirnis. Die Asphaltlacke trocknen nämlich rasch und mit genügender Härte, sie liefern glatte und glän-

[1] Gustav Ruth, Wandsbeck-Hamburg.

[2] Farben-Ztg. 1912 17, Nr. 21

zende Oberflächen. Im Handel kommt zurzeit Asphaltersatz (für syrischen Asphalt, Kuba-Asphalt usw.) unter verschiedenen Namen, oder kurzweg auch als „Asphaltersatz A, B bzw. Asphalt I, II" bezeichnet, vor. Man verwendet den künstlichen Asphalt im allgemeinen zur Fabrikation von Lacken in gleicher Weise wie den natürlichen Asphalt. So wird z. B. Asphaltlack nach folgender Vorschrift hergestellt: 100 Teile Asphalt I oder II (E. Schaal, Feuerbach bei Stuttgart) löst man in ca. [illegible] Teilen Terpentinöl bei etwa 130—140° C, indem in letzteres der Asphalt allmählich unter Umrühren eingetragen wird. Hierauf setzt man je nach Bedarf 10—20 Teile Leinölfirnis zu. Bei Verwendung künstlicher Asphalte wird das bei Naturasphalten erforderliche stundenlange Schmelzen erspart. Der Schmelzverlust und der beim Auflösen natürlicher Asphalte verbleibende Rückstand oder Satz können zusammen — je nach der Sorte — einen Abgang von 20—25 % verursachen. Es ist deshalb vorteilhaft, zur Anfertigung von Lacken [illegible] Asphaltersatzmittel zu verwenden, da außerdem — wie schon oben teilweise bemerkt wurde — die mittels künstlicher Asphalte erzeugten Lackprodukte den mit Naturasphalten hergestellten hinsichtlich des Glanzes, der Härte und des Trockenvermögens sogar überlegen sind. Wie schon eingangs dieser Abhandlung bemerkt wurde, werden künstlich hergestellte wachsartige Massen vielfach auch für die Zwecke der Lack- und Firnisfabrikation, zur Herstellung von Ledererbesserungsmitteln, zur Bereitung von Möbel- und Parkettbodenwachs u. dgl. verwendet. In dieser Zeitschrift (3, 1913, p. 11, 31) sind künstliche Wachs-Ersatzstoffe besprochen worden. Man benutzt als Wachsersatzmittel in vielen Fällen Mischungen von Paraffin mit Harz, Talg, Pflanzenwachs (Karnaubawachs), Mineralöl (Vaselinöl) usw. P. Porchère (franz. Patent 328 937) stellt eine Komposition, die u. a. als Möbel- und Parkettbodenwachs und zur Fabrikation von Wachsfirnissen verwendbar sein soll, nach folgender Vorschrift her: 25 Gewichtsteile Paraffin schmilzt man mit 30 Gewichtsteilen weißem Japanwachs, 10 Gewichtsteilen Kolophonium, [illegible] Gewichtsteilen weißem Pech, 5 Gewichtsteilen Talg auf einem kochenden Wasserbade unter Umrühren zusammen, dann wird die Mischung mit einem gelben Teerfarbstoff (0,03 Gramm) gefärbt und mit einem Wachsparfüm ([illegible] Gramm) versetzt. Karnaubawachs wird namentlich als Härtungsmittel für verschiedenen Wachskompositionen gebraucht. Candelillawachs, das billiger ist wie Karnaubawachs, dient zur Herstellung von Lacken und Isoliermassen.

Nach dem Patent von J. Lilienthal[1] (Bremen, D. R. P. 234 502) sollen sich wachsartige Massen, die in der Firnis- und Lackfabrikation, zur Herstellung wasserdichter Stoffe, für Appreturzwecke usw. Verwendung finden können, in der Weise herstellen lassen, daß man rohes oder neutrales Wollfett oder die sogenannte Wollfettsäure unter Einwirkung der Luft mit basischen Mitteln ohne Anwendung höheren Druckes längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt. Die Behandlung des Wollfettes mit den basischen Substanzen geschieht zweckmäßig in Gegenwart von oxydierend wirkenden Stoffen (anorganischen Superoxyden 5—10 % oder entsprechend geringere Mengen organischer Superoxyde, z. B. Benzoylsuperoxyd) bei Temperaturen über 120° C. Man kann die Oxydation im Stadium, dessen [illegible] Temperatur unter Zusatz von oxydierend wirkenden oder die Oxydation befördernden Stoffen (Terpentinöl) z. B. durch Ausbreiten des Produktes in Schichten an der Luft beendigen.

[1] Seifens.-Ztg. 1912, Nr. 11, p. 477/78.

Referate.

C. Harries: „Über die künstlichen Kautschukarten" (Annal. d. Chemie Bd. 395.)

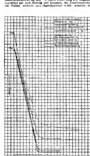
C. Harries wendet sich zunächst in scharfer Weise gegen die Entstellung wissenschaftlicher Entdeckungen in der breiten Tagespresse und kritisiert die Arbeiten von C. D. [illegible], L. Kondakow, Ostromysslenski und W. H. Perkin jun. hinsichtlich der Priorität. Im speziellen Teil arbeitete Harries die Methode der Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide und Diozonolide aus [illegible]. Es ist so festgestellt worden, daß die Spaltungsgeschwindigkeit der Diozonide des natürlichen Kautschuks gleich derjenigen eines durch Autopolymerisation aus Isopren bei 95° erhaltenen [illegible]. [illegible] Diozonid durch Anlagerung von 1 Mol. O_3 und ein Diozonolid durch Anlagerung von 2 Mol. O_3 entstanden, ist bereits bekannt. [illegible]

[illegible] Nitrosit [illegible] „C" [illegible]

I. Ueber Vergleiche zwischen natürlichen und künstlichen Kautschuks [illegible]

II. Ueber den Vinylkautschuk. Ueber die Berei-

lung des Piperylens. Das Piperylen wird dargestellt: 1. Nach der Methode von A. W. Hofmann durch erschöpfende Methylierung von Piperidin. 2. durch Einwirkung von Magnesiumallylbromid auf Acrolein nach Grignard, Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Einwirkung des entstandenen tertiären Alkohols mit wasserentziehenden Mitteln. 3. durch Einwirkung von Magnesiumbromäthyl auf Allylformiat und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser, wodurch ein Diallylcarbinol erhält, welches durch



Destillation mit Phosphorpentoxyd die Elemente des Wassers entzogen werden, wodurch man Δ^1-Amylen erhält. Dieses in Chloroform bromiert gibt 1.3-Amylenbromür, aus welchem durch Auftropfen auf erhitzten Natronkalk Piperylen übergeht. Dann werden behandelt der normale Piperylenkautschuk, die Derivate der Piperylenkautschuks, die Nebenprodukte bei der Polymerisation des Piperylens, der Natriumpiperylenkautschuk, das 1-Methylcyclohexadien-(2,4) und das normale Butadienkautschuk. E. Ditmar.

R. Schwarz, Die Viskosität und ihre Bedeutung für die Chemie des Zelluloids in Theorie und Praxis. (Celluloid-Zeitschrift.) Das Problem der Viskosität ist sowohl in theoretischer Hinsicht wie auch für die Praxis von Bedeutung. Bei der Fabrikation der künstlichen Seide handelt es sich darum, immer eine Nitrozellulose von bestimmter Viskosität zu erhalten. Durch Erforschung der Ursachen der Viskositätsänderungen dürfte man dann gelangen, die Viskosität jeder beliebigen Nitrozelluloselösung nach Belieben zu regulieren. Auch in der Zelluloidindustrie weiß man aus Erfahrung, daß die Art und Weise, wie sich das Material auf den Walzen verarbeiten läßt, die Elastizität, die Viskosität des Zelluloidpaste auf die Qualität der fertigen Ware von Einfluß ist. — Die Annahme, daß mit steigendem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose auch ihre Viskosität steige, ist nicht zutreffend. — Unter Viskosität ist nicht Flüssigkeitsgrad einer Lösung zu verstehen, sondern Zähflüssigkeit, d. h. man mißt in der Viskosität die Größe der „inneren Reibung" einer Lösung. Diese innere Reibung äußert sich ohne Zweifel in der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die Einzelteilchen gegeneinander zu verschieben. Je schwieriger dies geht, je weniger flüssig, je zäher eine Lösung ist, desto größer ist ihre Viskosität.

Messung der Viskosität. Für technische Zwecke stehen das Englersche Viskosimeter für dünnflüssige und das von Cochius für dickflüssige Lösungen am weitesten in Gebrauch, sind aber für Betriebszwecke in der Zelluloidindustrie weniger geeignet. Autor empfiehlt folgende Methoden: a) Fallmethode. Für dickflüssige Lösungen ein Glaszylinder von z. B. 20 cm Höhe mit eingeschliffenem Glasstopfen, durch den noch ein Thermometer eingelassen werden kann. An der Außenseite des Glases ist 3—4 cm über dem Boden unten ein Nullstrich, 20 cm höher ein Anfangsstrich. Die zu untersuchende Lösung wird noch 3 cm über letzterem eingefüllt. Man bestimmt nun die Zeit, welche eine kleine Glaskugel von 1—5 g braucht, um von dem Anfangsstrich zum Nullstrich zu fallen, d. h. eine Strecke von 20 cm zurückzulegen. b) Auslaufmethode. Für dünnflüssige Lösungen kann man zu Viskositätsbestimmungen jede Pipette gebrauchen, muß jedoch immer bei derselben Temperatur ablesen. Man bestimmt die Zeit, die zum Auslaufen einer bestimmten Quantität Lösung, z. B. 15 ccm, nötig ist. Man bestimmt die Viskosität als Vergleichszahl zu Wasser, indem man die gefundene Sekundenzahl durch die Auslaufzeit derselben Menge Wasser dividiert.

Einfluß der Zeit. Wird eine Nitrozellulose in Kampferspiritus aufgelöst, so entsteht je nach den Bedingungen eine mehr oder weniger zähe Flüssigkeit, eine kolloide Lösung, ein Emulsionskolloid (bei den „Suspensionskolloiden" unterscheiden sich die Viskositäten nur wenig von denen ihrer Lösungsmittel). Auch ändert bei der Emulsionskolloiden die Viskosität ungeheuer erst zu mit der Konzentration, was auch mit völliger Kampferlösung der Fall ist. Die Kolloide zeigen Alterungserscheinungen, d. h. beim Stehenlassen, beim Älterwerden einer Lösung tritt eine Ab- oder Zunahme der Viskosität ein. — Nitrozellulose wurde in 50prozentigem Kampferalkohol gelöst, die entsprechende Menge Zelluloid dann mit dem Kampferalkohol so lange verrührt, bis die Flüssigkeit ein ganz homogenes Aussehen bekommt; alle Klümpchen müssen sorgfältig aufgelöst werden, dann erst wird die Viskosität festgestellt. — Einfluß der Löslichkeit und der Konzentration. Die Viskosität steigt enorm, rund mit der Konzentration und zwar so, daß bei Anwendung von 50prozentigem Kampferalkohol bei über 3 proz. Lösungen mit Hilfe der Auslaufmethode schon keine eindeutigen Resultate mehr erhalten werden. Die Alterungserscheinungen sind umso ausgeprägter, je konzentrierter die Lösung und je höher die ursprüngliche Zähflüssigkeit. Ätheralkohollösungen sind weniger zähe als Acetonlösungen. Kampferalkohollösungen übertreffen mit Bezug auf Viskosität die beiden ersten um ein Beträchtliches. — Kampfergehalt und Viskosität. Versuche wurden ausgeführt mit 10, 40 und 70 proz. Kampferalkohol unter Verwendung ein und derselben Nitrozellulose. Die Viskosität des Lösungsmittels wurde zuerst für sich bestimmt und täglich je 1 g Nitrozellulose wurde hinzugefügt. Ein hoher Kampfergehalt setzt die Viskosität stark herunter, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt, daß Zelluloid durch hohen Kampfergehalt an Güte gewinnt. — Einfluß der Temperatur. Die durch Temperatureinflüsse entstandenen Veränderungen in der Viskosität sind reversibler Natur. — Einfluß des Lichts. Hierüber liegen noch keine bestimmten Resultate vor. — Einfluß von Zusätzen. Kleinere Zusätze, z. B. Harnstoffderivate, im Verhältnis von ungefähr 1 Proz. zugefügt, erhöhen die Viskosität um 10—16 Proz., während größere Mengen absolut keinerlei Wirkung zeigten. Katalytische Prozesse scheinen in der Chemie des Zelluloids eine große Rolle zu spielen. — Viskosität und Brüchigkeit. Beim Zelluloid stehen diese Eigenschaften in einem gewissen Zusammenhang. Offenbar hängt die Brüchigkeit eines Stoffes von seiner inneren Natur ab. Der Kenner wird an der Beschaffenheit der Bruchfläche die Qualität der Ware abschätzen, eine gute Ware kennzeichnet sich durch einen gewissen Glanz ihrer Bruchfläche. Auch die Tatsache, daß sich nicht alles Zelluloid mit gleicher Leichtigkeit zu Hochglanz polieren läßt, ist wohl auf Verschiedenheit in der Struktur des Materials und auf die Beschaffenheit ihrer inneren Oberfläche zurückzuführen. Mikroskopische Untersuchungen am Zelluloid wären vielleicht im Stande, über die ultrafeine Beschaffenheit dieses Stoffs aufzuklären sowie den kolloidchemischen Werdeprozeß des Zelluloids, der doch nur als ein Umwandlungsprozeß eines Systems von der Zusammensetzung $Fl + F$ (Kampferalkohol + Nitrozellulose) über den Typus $Fl + Fl$ (Zelluloidgel) zu dem Endsystem der Zusammensetzung $F + F$ (fertiges Zelluloid) aufzufassen ist. Die Brüchigkeit hat für einen festen Stoff ungefähr die zu bedeuten, was die Viskosität für einen flüssigen Körper ist. Man prüft physikalisch auf Ausstreckfähigkeit, ein sog. „kurzes Material" wird nicht gerne gesehen.

Art der Nitrozellulose und Viskosität. Die Nitrozellulosen haben verschiedene Eigenschaften je nach den Bedingungen beim Nitrieren, Waschen und Bleichen. 1. Der Nitrierungsgrad, a) Temperatur des Bades. Je höher die Temperatur des Bades bei sonst gleichen Bedingungen, umso höher der N-Gehalt der Kollodiumwolle, umso höher ihre Löslichkeit und desto niedriger die Viskosität und die Ausbeute. b) Wassergehalt des Bades. Je konzentrierter das Bad, d. h. je weniger Wasser das Bad enthält, umso höher der N-Gehalt und umso höher die Viskosität. c) Nitrierungsgrad: die Viskosität von Nitrozellulosen in Aceton wächst — bei gleicher Nitrierungsdauer und gleicher Nitriersäuregemisch —

mit Steigung bei N-Gehalten. b) Nitrierungsdauer. Mit dieser nimmt bei abgesehen unter sonst gleichen Bedingungen auch die Viskosität der Lösung ab. 2. Das Waschprozeß. Neuere Betriebserfahrungen haben gezeigt, daß Spuren von Säuren doch einen großen Einfluß auf die Viskosität der Nitrocellulosen sein können. Wichtig ist ferner die Tatsache, daß eine große Zahl von Waschungen ferner Dauer der Stabilisation in hohem Maße günstig sind, und daß die die Viskosität der Nitrocellulose-Auflösungen viel stärker vermindern als eine kleine Zahl von Waschungen in längerer Dauer. 3. Das Rohmaterial. Stark gebleichte Baumwollen, die Nitrate aus Hydro- oder Oxycellulosen enthaltend, geben gewöhnlich niedrige Viskositätswerte. Die Viskosität hängt auch von der ursprünglichen Beschaffenheit des Rohmaterials ab und von dessen chemischen Veränderungen während der der Nitrierung vorausgehenden Trocknung usw. — Die folgenden Abschnitte behandeln das Molekulargewicht bei Zelluloid sowie Molekulargewicht und Viskosität. —s.

Bücher-Besprechungen

Chemische Technologie der organischen Verbindungen. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Sonderfachmännern und herausgegeben von Professor Dr. R. O. Herzog in Prag. — Verlag der Carl Winterschen Universitätsbuchhandlung in Heidelberg, 1912. — Preis geb. Mk. 22.—

Der in diesem Buche behandelte Stoff ist in der Weise gruppiert worden, daß der erste Teil die Industrie der Naturprodukte, der zweite die organisch-synthetischen Fabrikationszweige und der dritte die chemische Technologie der Gespinstfasern enthält. — Bei denjenigen Industrien, welche die Verwendung organischer Naturprodukte anstreben, werden zuerst die natürlichen Kohlenwasserstoffe, bis zog. Bitumen (Erdöl, Braunkohlenteer, Asphalt und Erdwachs), abgehandelt; dann die fetten Öle und Wachse (Gewinnung und Raffination, die Verarbeitung der ungespaltenen Fette, die trocknenden Öle, das Linoleum, die Produkte der Fettspaltung etc.), die Harze mit ihren Verwendungsgebieten, den Lacken und Firnissen und der den Harzen biologisch nahestehende Kautschuk. Ein weiteres Kapitel beschreiben die wichtigsten Kohlehydrate (Rohrzucker, Stärke und Zellulose), d. i. die Gewinnung des Zellstoffes und seine Verarbeitung, anschließend die Darstellung von Zelluloid und Kunstseide, die trockenen Destillation des Holzes. Es folgen die Gerbungsverfahren und die Leime (Gerberei, Leim- und Gelatinegewinnung). — Im zweiten Teil (synthetische Industrie) spielen die Farbstoffe die erste Rolle; es folgen die ätherischen Öle und Riechstoffe, die pharmazeutischen Präparate, die Sprengstoffe, die photographischen Präparate und wichtige spezielle synthetische Präparate. — Die Technologie der im dritten Teil abgehandelten Gespinstfasern betrifft vor allem deren Wäscherei und Bleicherei, die Druckerei und Appretur, im Anschluß an die chemische Reinigung dargestellt. Am Schluß des Buches ist das Wichtigste über die Behandlung der in Frage kommenden technischen Abwässer gesagt, die in vielen Industriegebieten so außerordentlich wichtigen Probleme. Der Anhang bildet eine Liste der gewerblichen Gifte. — Das ganze Gebiet ist von etwa 40 Sonderfachleuten nach dem heutigen Stand der Technik bearbeitet; das Ziel des Buches ist die Aufgaben, Arbeitsmethoden und Arbeitsmittel der einschlägigen Industrien zu beschreiben. Zur Vertiefung des Verständnisses sind nach Möglichkeit die höchsten wissenschaftlichen Grundlagen wenigstens angedeutet. Die mechanische Technologie ist vielfach mitbehandelt, die Abbildungen sind in einem Atlas am Schlusse des Buches vereinigt. Wo angängig und zweckmäßig, sind wirtschaftliche und statistische Daten mitgeteilt. Neuere Literatur zum eingehenden Studium der einzelnen Fabrikationszweige ist am Schlusse der Darstellung zusammengestellt. Es seien folgende für die Leser der „Kunststoffe" besonders in Betracht kommende Kapitel angefügt: Die trocknenden Öle von Dr. E. Seeligmann, Linoleum von Direktor A. Heinz, Harze, Lacke und Firnisse von Dr. F. Seeligmann, Lösliche Kautschuk von Direktor E. Herbst, Wien; Zelluloid von Direktor Dr. K. Müller, Bitterfeld, Kunstseide von Dr. E. Schaeffmann, Dessau. Das sehr reichhaltige und schön ausgestattete Werk sei bestens empfohlen. —d.

Die Klebstoffe, ihre Beschaffenheit, zweckmäßigste Anwendung nach Vorschriften von Hand und Maschinen in den papierverarbeitenden Industrien. — Ein Handbuch für Praktiker herausgegeben von H. O. Junge. — Deutscher technischer Verlag in Dresden-Niedersedlitz 1912. Preis Mk. 4.20. —

Autor gibt zunächst eine kurze Beschreibung der wichtigsten, in den Betrieben der Papierverarbeitung täglich zur Anwendung kommenden Klebemittel, des Stärkekleisters, des Leims, des Klebemaschinen-Kaltleims, des Dextrins, des Fischleims und behandelt sodann ausführlich das Verhalten der Klebmittel bei verschiedenem Material; wir erwähnen hier das Kleben von Kaliko auf Kaliko, das Befestigen von Zelluloid auf Papier oder Karton, Aufkleben des Zelluloids auf Holz etc. Das kleine Büchlein ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben und dürfte viele unserer Leser gewiß sehr interessieren. —d.

Die Appretur der Bänder und Litzen. Von Professor R. Pfeifer. Verlag von Dr. Max Jänecke in Leipzig. Preis geh. 1,80 Mk.

In dem Büchlein werden zunächst die anschließenden Arbeiten für die Appretur der Bänder behandelt: Abschälen und Rauhen, Bürsten, Dämpfen, Entfernung der Fasern, Trennen der Bänder; daran schließt sich das Kapitel über die eigentlichen Appreturmaschinen (Appreturmittel, Kochen der Appretur, Auftragen der Appretur, Trocknen, Brechen). Dann wird das Satinieren (Bürsten oder Walzenkalander) behandelt und weiter das Schmälern der Bänder, Moirieren, Gaufrieren etc. Zum Schluß finden wir einen kurzen Überblick über die Appretur der Litzen und diejenige der Spitzen. —s.

Das Märzheft der Zeitschrift „Der Tropenpflanzer", Organ des kolonial-wirtschaftlichen Komitees, wirtschaftlichen Ausschusses der Deutschen Kolonialgesellschaft, Berlin, Unter den Linden 43, bringt an erster Stelle einen langen Artikel von Dr. C. F. Hennings-London: „Die Ölschiefer-Gewinnung der Industrie". Der Verfasser weist darauf hin, einen wie hohen Wert die englische Industrie den Kontrolle der Ölrohstoffprodukte beimißt und führt als Beispiel die englische Seifen-Firma Lever Brothers Port Sunlight an, welche in der Südsee größere Ländereien gepachtet hat, um dort eigene Kokosnußkulturen zu betreiben, und sich ferner im Belgischen Kongo Eigentumsrechte auf größere Ölpalmenbestände erworben hat. Auch in Britisch West-Afrika besitzt die Firma Vorzugsrechte auf die Gewinnung von Palmöl und steht zurzeit mit der Regierung in Liberia in Verhandlungen, um dort ebenfalls auf größeren Flächen das ausschließliche Recht der Verarbeitung der Ölpalmenprodukte zu erwerben. Dr. Hennings richtet an die deutsche Fettindustrie den Appell, ebenfalls durch eigene Plantagenwirtschaft in den Kolonien die Beschaffung ihrer Rohmaterialien in die Hand zu nehmen. Der Aufsatz von Dr. S. V. Simon-Göttingen „Zapfversuche an Hevea brasiliensis mit besonderer Berücksichtigung der Latexproduktion, der Neubildung der Rinde an den Zapfstellen sowie der Verhältnisse des Reservestoffes im Stamme" wird fortgeführt. Dr. Simon beschreibt in diesem Kapitel die Regeneration der gezapften Rinde und gibt auch für die Praxis wichtige Fingerzeige. In einem weiteren Aufsatz „Neueres über Schädlinge tropischer Kulturen" macht Dr. Friedrich Zacher-Berlin-Dahlem Mitteilungen über einige in letzter Zeit bekannt gewordene Schädlinge wichtiger tropischer Kulturen. Des weiteren enthält die Nummer kleinere Abhandlungen über eine neue Fettfrucht aus Neuguinea, über die Kautschukaussichte aus Ceylon und Brasilien, den Welthandel mit Baumwolle und Baumwollwaren, über eine neue Sisalhanf-Gewinnungsmaschine usw., sowie kleinere Mitteilungen aus dem Gesamtgebiet der tropischen Agrikultur und handelsstatistische Angaben.

Kürschners Jahrbuch 1913. — Welt- und Zeitspiegel, Kalender, Geographisch-Statistisches Handbuch und Verkehrslexikon. Herausgegeben von Hermann Hillger. — Berlin W 9. Preis 2,20 Mk.

Dieses außerordentlich praktische und billige Nachschlagebuch umfaßt folgende Abschnitte: Kalendarium — Stammbäume der Fürstenhäuser — Aufbau und Staaten — Statistische Tabellen und Behörden — Landkarten des deutschen Reichs — Kaiserliche Marine — Reichstag — Reichsfinanzen — Reichsversicherung — Zinsenberechnung — Post und Telegraphie — Handel — Bewaffnungswesen — Mehlsteuer — Technik — Frauenbewegung — Kunst und Literatur — Land- und Forstwirtschaft. — Verschiedenes.

Patent-Bericht.

Belegstoffe (Linoleum, Wachstuch)
(Patentklasse 8.)

D. R. P. 256936 vom 11. XI. 1911. — C. F. Boehringer u. Söhne in Mannheim-Waldhof. — Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus fetten Ölen und Wachsen, Balsamen und Harzen bzw. Kolophonium und anderen Harzsäuren, dem Paraffin sowie den Erd- und Montanwachsen. — Die Chlorierung findet in Tetrachlorkohlenstoff statt und wird solange fortgesetzt, bis die entstandenen Produkte mindestens 20 % Chlor erhalten und eine Härte aufweisen. Die erhaltenen hochchlorierten Produkte können als Ersatz der natürlichen Harze dienen; sie sind nach der Entfernung vom Lösungsmittel feste Körper von großer Klarheit und Durchsichtigkeit. Sie lösen sich in vielen organischen Lösungsmitteln und trocknen aus der Lösung wie Harze aus. Mit Ölen, wie Leinöl und ähnlichen Stoffen bilden sie stark glänzende Häute; sie lassen sich allein oder mit Ölen zusammen mit Pigmenten aller Art vermischen. Die Produkte sollen Verwendung finden als Ersatzmittel für alle rohen natürlichen oder veredelten Harze, zur Herstellung von Anstrich-, Mal-, Druck- und allen anderen Farben, als Imprägnierungsmittel, Schutzanstrichmittel, sowie als Isoliermittel für elektrische Zwecke. Sie können ferner Verwendung finden zur Herstellung von Linoleum, Wachstuchen, künstlichem Leder, als Adhäsionsmittel, Klebmittel und Kitte. S.

Brit. Patent 1375 vom Jahre 1912. — Dr. L. Lilienfeld in Wien. — Verbesserung in der Herstellung von Viskose und ihrer Anwendung zum Ueberziehen und Bedrucken. — Bei den bisherigen Verfahren zur Herstellung von Viskose wurden zwei Moleküle Ätznatron auf ein Molekül Zellulose

angewendet. Weniger Alkali würde nur angewendet, wenn man aus Hydrozellulose ausging. Es wurde nun gefunden, daß man zur Herstellung alkaliarmer Viskose nicht von Hydrozellulose auszugehen braucht, sondern daß man auch Zellulose verwenden kann. Die Zellulose wird mit nicht mehr als 25 Gewichtsteilen Aetzalkali auf 100 Gewichtsteile Zellulose behandelt und dann in der üblichen Weise auf Viskose verarbeitet. Die so hergestellte Viskose greift beim Bedrucken oder Ueberziehen die Unterlage nicht an und gibt nicht zum Schrumpfen Veranlassung. Verunreinigungen, besonders Aetznatron, können leicht entfernt werden. Bei der Koagulierung mittels Säuren oder Salzen oder Säuren und Salze, oder Alkohole, oder Säuren und Alkohol, wird Schrumpfen vermieden; zudem sind nur geringe Mengen der Fällungs- oder Koagulierungsflüssigkeiten und braucht nur wenig zu waschen. Im Vergleich mit gewöhnlicher Viskose sind die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Produkte weicher, elastischer und widerstandsfähiger gegen Reiben. S.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R. P. 256717 vom 18. V. 1912. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3). — Nach dem Patent 235311 erhält man 2,3-Dimethylbutadien (1,3) dadurch, daß man Pinakon oder Pinakolin mit solchen wasserstoffabspaltenden katalytisch wirkenden Mitteln erhitzt, welche kein oder nur wenig chemisch gebundenes Wasser enthalten. Bei diesem Verfahren lassen sich die Ausbeuten noch steigern, wenn man das Erhitzen mit den katalytisch wirkenden Stoffen unter vermindertem Druck vornimmt. Man leitet Pinakon oder Pinakolin durch ein mit Tonerdestückchen beschicktes, auf etwa 450° erhitztes Rohr, welches mit einer gut gekühlten Vorlage in Verbindung steht und in welchem während des Ueberleitens ein Druck von z. B. 20 mm aufrechterhalten wird. Bei der fraktionierten Destillation erhält man sehr reines 2,3-Dimethylbutadien (1,3) in einer Ausbeute von etwa 80 % der Theorie. S.

D. R. Patent Nr. 252642 vom 28. 7. 1912. Flinschel und Zimmer in Langenhausen-Warden. Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz u. dgl. Wie gefunden wurde, gelingt es, homogen verteilte Gefäße als Imprägnierkessel in der Weise verwendbar zu machen, daß man in das Innere des Kessels einen Mantel aus Holz oder dgl. einlagert, der einerseits die direkte Berührung der in den Kessel einzubringenden Hölzer mit der inneren Bleischicht verhindert, andererseits ein Durchgehen der Bleischicht ausschließt. Die Lagerung des Holzmantels kann in der verschiedensten Art und Weise erfolgen. Der Holzmantel kann z. B. auf kleinen Blöckchen aus Hartblei oder einem anderen druckfesten Material, das von dem betreffenden Imprägniermittel nicht angegriffen wird, ruhen, die in der homogenen Bleischicht abwechselnd verteilt sind oder aber zu dünnen schmalen Rippen aus demselben Materialien in die homogene Bleischicht eingebettet sein, die den Kessel in der Länge oder Breite durchziehen, um die Last des Holzmantels nebst Inhalt zu tragen. Die jeweilige Anordnung in dieser Richtung hängt von der aufzunehmenden Last, den Dimensionen des Kessels sowie aus kalkulatorischen Maßnahmen ab. Was das Material betrifft, aus dem der die Bleischicht schützende Mantel besteht, so ist vorzugsweise Holz dazu geeignet. Doch können unter Umständen auch andere Materialien in Betracht kommen. Bei Verwendung von Holz kann dieses um ein eventuelles Quellen oder sonstige Veränderungen zu verhindern, mit Stoffen (namentlich harziger Natur) getränkt werden, die gegen Säure und erhöhte Temperatur unempfindlich sind. Je nach den Ausführungsverhältnissen kann ferner der Holzmantel das Innere des Kessels vollständig oder nur zum Teil auskleiden, kann aus einem oder mehreren aneinanderliegenden Teilen bestehen, durchbrochen oder massiv gebaut sein. K.

Amerikanisches Patent Nr. 104516 Carleton Ellis in Montclair (New Jersey). Verfahren zur Holzkonservierung. Man imprägniert das Holz mit einem Gemisch von dünnem Kreosot und Asphalt. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Schweizer Patent Nr. 4566 v. J. 1911. Jacques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges (Frankreich). Gießvorrichtung von Häuten lang aus Zelluloseslösung. Die Vorrichtung besteht aus einem Rohr 1 von schlauchförmigem Querschnitt, das an dem verjüngten Teil mit einem parallel zur Achse laufenden Schlitz 2 zum Austritt der Zelluloselösung versehen ist. Das Rohr besitzt an den Schmalseiten zwei Zapfen, um welche es gedreht werden kann. Die Zelluloselösung wird durch eine Leitung 3 unter Druck zugeführt. Damit das Rohr diesem Druck widerstehen kann, sind Rippen 4 vorgesehen. H.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 267902 vom 7. VIII. 1910. Paul Pinnel in Charlottenburg. Verfahren zum Konservieren von Holz. Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich Zinkhydroxyd oder basische Zinksalze, wie Zinkoxychlorid, reichlich in Lösungen von Tonerdesalzen, wie Aluminiumsulfat, lösen. Das Wesen des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß eine basische Zinkverbindung durch Aluminiumsalze in Lösung gebracht wird. Die in der britischen Patentschrift 14897/1894 beschriebene Lösung von Zinkoxyd in Zinkacetat bietet nicht die Vorteile des vorliegenden Verfahrens. Durch dieses Verfahren gelingt es nämlich, die schädliche Wirkung sowohl der Aluminiumverbindungen wie derjenigen der Zinkverbindungen aufeinander zu verbinden und die den einzelnen Salzen anhaftenden Uebelstände zu vermeiden. Während Aluminiumsulfat und allgemein Aluminiumsalze freie Säure abspalten, wird deren schädliche Wirkung durch die vorhandenen basischen Zinkverbindungen bei dem vorliegenden Verfahren vermieden. Der sonst vorhandene Uebelstand der schwierigen Lösung des Zinks, z. B. des Chlorzinks unter Ausscheidungen basischer Zinkverbindungen fällt gleichfalls fort. Es gelingt also, die konservierenden Eigenschaften der Aluminium- und Zinkverbindungen auszunutzen. Die Verwendung von Aluminiumsulfat mit Magnesiumkarbonat und Ammoniumkarbonat nach der britischen Patentschrift 530/1902 kann eine derartige Wirkung wie das vorliegende Verfahren nicht haben, weil die ammoniakierende Wirkung des Ammoniumkarbonats oder der Magnesiumsalze gering ist. Das vorliegende Verfahren erreicht den Schutz des Holzes unter Anwendung, die bisher nicht mit dem wünschenswerten Erfolge verwendeten Schwermetallsalze. Die Anwendung der Konservierungsflüssigkeit ist die für die Imprägnierung allgemein übliche. K.

D. R. Patent Nr. 256533 vom 14. II. 1911. Dr. Otto Gerhard in Hausdorf b. Plaue. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen durch Koagulierung von Viskose in offenen Formen. Man befreit die Viskosemasse zunächst möglichst weitgehend von Luft und Schwefelkohlenstoff und sorgt auch dafür, daß keine Luft bei der Einführung in die Formen hineingearbeitet wird. Die Formen selbst sollen nur so weit geschlossen werden, daß sie das Austreten der Viskosemassen verhindern. Es genügen z. B. für Platten flache Schalen, für Stäbe einseitig offene Zylinder usw. Diese gefüllten Formen bringt man in einen geheizten Druckkessel, dampfdicht, das durch Erwärmen bei derartigen Druckverhältnissen, daß der jeweils angewandte Druck sowohl die Spannung der entwickelten Dämpfe bei den zugehörigen Temperaturen überschreitet, als auch die Ausdehnung etwa eingeschlossener Luft verhindert. Auf diese Weise kann die natürliche Ausdehnung der koagulierenden Masse ohne Schaden für das Produkt erfolgen; ebenso hat das Schrumpfen der Masse keinen schädlichen Einfluß. Beispiel: 1 kg einer Rohviskose, hergestellt nach der bei der Kunstseidefabrikation üblichen Verfahren, werden mit 1 kg Ruß für Schwarz oder mit 1 kg Lithopone für Weiß, ferner mit 25 kg Wasser versetzt und in einer Mischmaschine zu einer gleichmäßigen Paste verrührt. Die so vorbereitete Masse wird sodann in Formen gepreßt, wobei man besonders darauf achtet, daß durch die Maschinen bei der Formung nicht Luft in die Masse hineingearbeitet wird. Sind die Formen, z. B. Rohre gefüllt, so wird der Inhalt durch Erhitzen auf 40 bis 60° während einer Zeit von 12 bis 48 Stunden zwecks Koagulierung erwärmt. Dies geschieht durch Einbringen in einen geheizten Druckkessel, der unter einem Ueberdruck von 2 bis 4 Atmosphären steht. Nach beendigter Koagulation läßt sich die vollständig durchschnittlich fest gewordene Masse leicht aus den Formen entfernen. K.

D. R. Patent Nr. 257866 vom 16. II. 1911. J. Bedral in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung einer dekorativ wirkenden Masse. Das neue Verfahren besteht darin, daß Kopal in Azeton oder dergl. aufgelöst wird, wodurch eine Art Sud entsteht. Diesem werden nun, soweit erforderlich, je nachdem dem künstlichen Bernstein eine mehr gründliche oder goldfarbige Färbung gegeben werden soll, Farbstoffe, wie Ultramaringrün oder Weiß, beigemengt. Die Masse wird dann möglichst gut durcheinandergemischt und erhitzt, bis sich das Azeton vollständig verflüchtigt hat und die Masse geschmolzen ist. Bei einer Hitze von etwa 300° C. ist das Schmelzen in etwa ¼ Stunden beendet. Es wird nun die dünnflüssige Masse in Formen gegossen und darin unter Preßdruck erkalten gelassen. Das ganze Verfahren dauert etwa 3 bis 4 Stunden und wird z. B. in folgender Weise ausgeübt: 100 kg dargereinigter und gestoßener Kopale werden mit 75 kg Azeton und 20 bis 30 kg einer weißen oder grünen Farbe teigig gemacht und aus der Masse das Azeton während des Schmelzprozesses verflüchtigt. Diese Zusatz des Azetons ist ein Schmelzen des Kopals unmöglich, weil sonst der Kopal verbrennt. Der geschmolzene Kopal wird dann in eine Form gegossen und darin unter Preßdruck erkalten gelassen. Das Preßgut wird sodann in beliebige Stücke geschnitten und wie der echte Bernstein verarbeitet. K.

D. R. Patent Nr. 266904 vom 29. XI. 1913 (Zusatz zum Patent Nr. 264196). Dr. Georg Kiefenhausen in Berlin. Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen. Im Patent 264196 ist ein Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Kautschukmilchsaftes beschrieben. In der weiteren Bearbeitung dieses Verfahrens hat es sich nun gezeigt, daß die organischen Abkömmlinge der im Patent 264196 genannten Reduktionsmittel ebenfalls eine günstige Wirkung auf den Latex bzw. den daraus gewonnenen Kautschuk ausüben. Als besonders vorteilhaft haben sich die Bis-



wirkungsprodukte von Aldehyden mit Hydrosulfit bzw. die Aldehydsulfoxylate erwiesen. Beispiel: 10 l Kieselsäure werden mit 40 g [illegible] in etwas Wasser gelöstem Natriumformaldehydsulfoxylat versetzt und gut durchgerührt. Hierauf wird mit Essigsäure schwach angesäuert und durch langsames Erwärmen unter Umrühren der Kautschuk abgeschieden. Dieser wird mit Wasser in der üblichen Weise gewaschen und ausgewalzt. h.

D. R.-Patent Nr. 257488 vom 26. I. 1912. Dr. Felix Schneider in Südende und Dr. Rudolf [illegible] in Berlin. **Verfahren zur Herstellung echter Färbungen auf Holz.** Bekanntlich sind dieselben Farbstoffe in ihren Echtheitseigenschaften nicht unveränderlich, je nach Art des Materials, auf welchem sie aufgefärbt werden; Färbungen auf Seide, Baumwolle, Holz usw. mit denselben Farbstoffen dargestellt, zeigen oft recht große Echtheitsunterschiede. Dies zeigt sich in sehr bemerkbarer Weise bei Uebertragung der Herstellung von Färbungen mittels auf der Faser selbst erzeugter Azofarbstoffe wie Pararot usw. aus der Baumwollfärberei auf die Holzfärberei. Während die genannten, auf der Faser selbst erzeugten Azofarbstoffe in der Baumwollfärberei sehr gute Dienste leisten, gilt dies ohne weiteres nicht für ihre Verwendung in der Holzfärberei. Die bei dieser Färbemethode zur Anwendung kommende alkalische Naphtholierung ist infolge Aufsaugens des Holzes und des beim Trocknen des Holzes entstehenden sehr lästigen Naphtholstaubes für die Holzfärberei sehr wenig geeignet. Aus diesem Grunde wurden gemäß vorliegender Erfindung beim Färben des Holzes nach dieser Methode mit sehr gutem Erfolge die alkalische Naphtholierung durch neutrale oder schwach alkalische Lösungen von Naphtholsulfosäuren oder neutrale Lösungen von Naphthylaminsulfosäuren oder Naphthylaminen ersetzt. Auf diese Weise lassen sich sehr schöne und echte granatfarbene, bordeauxrote Nuancen und andere Färbungen auf Holz erzielen. Solche Nuancen kann man durch Benutzung der in der Baumwollfärberei üblichen Methoden überhaupt nicht erhalten. Es ist möglich, bei Verwendung von Mischungen der Diazolösungen des Paranitranilins und der Diazolösungen auf Naphtholgrund Färbungen bräunlicher Nuance zu erlangen, ohne daß diese infolge ihrer Ungleichheit [illegible] werden. Dies beruht auf verschiedenem Diffusionsvermögen der beiden Diazolösungen. An und ohne Verwendung von Mischungen dagegen liefern die gemäß der Erfindung verwendeten oben genannten Naphthol- und Naphthylaminverbindungen Färbungen von tadellos gut brauchbarer Nuance. Darüber hinaus kann aber auch nach dem vorliegenden Verfahren durch Zugabe von Farbstoffen, wie Indaminen, Nigrosinen und anderen, zur Lösung der passiven Azokomponente eine beliebige Nuancenänderung erhalten und technisch vollwertige Färbungen auf Holz erzielt werden. Die Zusatzfarbstoffe können solche sein, welche mit der Diazokomponente kuppeln oder nicht. Bei Verwendung von alkalischer Naphtholierung sind solche Zusätze schwierig oder unmöglich. S.

D. R.-Patent Nr. 257286 vom 10. VI. 1912. Dipl.-Ing. Willy Pungs in Darmstadt. **Verfahren zur Verwendung von abgegerbtem Leder für die Leimbereitung.** Die Lederabfälle werden durch Lösungen von [illegible] Salze in der Wärme unterhalb der Verleimungstemperatur entgerbt. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich danach wie folgt: In einem rotierenden Faß — Gerbfaß — werden die Chromlederabfälle mit z. B. 3prozentiger Lösung von neutralem schwefelsaurem Natron bei 40° C. längere Zeit und dann mehrere Stunden der Ruhe überlassen. In dieser Zeit tritt vollständige Entgerbung ein durch Rückverwandlung des gerbenden basischen Chromsalzes in wasserlösliche normale Salze. Nach dem Entgerbungsprozesse wird die Masse mit Wasser versetzt, durch Drehen des Gefäßes innige Durchmischung herbeigeführt und darauf nach einiger Zeit das chromhaltige Waschwasser durch Dekantation entfernt. Die Auswaschoperation wird mehrere Male wiederholt. Die letzten Reste saurer Flüssigkeit, durch Imbibition von der entgerbten Hautfaser zurückgehalten, werden durch Behandlung mit Kalkmilch entfernt. Die entgerbten Chromlederabfälle sind nun zur direkten Verkochung auf Leim vorbereitet. K.

[illegible] Patent Nr. 11286 v. J. 1911. E. Gerspacher in Wien. **Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Röhren aus Zelluloid oder ähnlichem Stoff.** Die zu musternden Zelluloidröhren werden durch Erhitzung erweicht und gegen die Wandungen einer gravierten Form gepreßt. Die Vorrichtung besteht aus mehreren zweiteiligen Formen, die erhitzt werden können. Dies geschieht nach dem Einbringen der Zelluloidröhren, wobei von den Stirnseiten der Form ein zugespitzter Dorn in die Zelluloidröhren geschoben wird, dessen Durchmesser etwas größer als der Innendurchmesser der Röhren ist. Demgemäß werden die Zelluloidröhren gegen die Formwandungen gepreßt und graviert. H.

Britisches Patent Nr. 14883/1911. Ludwig Gelb und Amando Wittee Harley Vialla. **Verfahren zur Herstellung einer isolierenden Masse.** Vegetabilische Stärke wird der Einwirkung von Alkali unterworfen, mit Leim oder einem vegetabilischen Gummi gemischt und das Gemisch mit mit Formaldehyd behandelten Kohlenwasserstoffen (Pech, Teer, Oele, Harz) versetzt. K.

Britisches Patent Nr. 20118 v. J. 1911. John Edward Foloton in Friendsbury (Northants). **Maschine zum Waschen, Kneten und Mischen von Kautschuk.** Eine an beiden Enden offene Trommel 1 ist auf Rollen gelagert und zwischen seitlichen Rollen 2 geführt und wird durch Zahnräder 3 gedreht, welche in Zahnkränze 4 auf der Trommel eingreifen. In dieser Trommel sind zwei Walzen 5, 6 angeordnet, welche im Sinne der Pfeile durch einen Zahnradantrieb gedreht werden. Wenn auch sowohl der Antrieb für die Trommel als auch die Walzen von einer Hauptwelle 7 abgeleitet wird, so kann die Trommel unabhängig von den Walzen stillgesetzt werden, da die Zahnräder 3 von ihrer Welle losgekuppelt werden können. Eine Einfüllöffnung, durch welche der zu behandelnde Kautschuk eingebracht wird, kann durch einen Deckel 8 fest verschlossen werden. Unterhalb der Trommel befindet sich eine Gleitbahn 9, auf welche der aus der Trommel fallende Kautschuk gelangt. Diese ist durchlöchert, so daß bei Nichtbenutzung das Wasser vom Kautschuk abfließen kann. Ein Schlammfang 10 hält feinen Kautschuk zurück. Bei der Maschine zum Waschen kann durch ein oberhalb der Walzen parallel zur Trommelachse ein Rohr in die Trommel eingeführt, aus dem das heiße oder kalte Wasser auf die Walzen fließt. Die Trommel ist in diesem Falle zweckmäßig perforiert. Ist der eingebrachte Kautschuk in der gewünschten Weise bearbeitet, so wird die Trommel, sobald der Deckel 8 nach unten gekommen ist, stillgesetzt, während die Walzen weiter umlaufen. Der Kautschuk wird dann allmählich aus der geöffneten Trommel auf die Bahn 9 fallen. Bei Verwendung als Knet- und Trockenmaschine wird die Trommel an den Stirnseiten geschlossen und mit einer Vakuumleitung verbunden. Die abgebildete Ausführungsform ist für das Mischen bestimmt. Hier ist nämlich oberhalb der Walzen ein Trog 11 angeordnet, in dem sich eine Schnecke 13 dreht, welche den in einem außerhalb der Trommel befindlichen Trichter 12 gebildeten dem Kautschuk zuzumengenden Material nach dem anderen Teil des Troges befördert, wo über der Walze Austrittsöffnungen vorgesehen sind, die durch ein Sieb ersetzt sein können. Die Beimengungen werden allmählich von den Walzen erfaßt und mit dem Kautschuk vermischt. Die Trommel kann ebenso wie die Walzen geriffelt oder in anderer Weise ausgebildet sein, auch können Rohre angeordnet werden, welche das Material den Walzen zuführen. Die Geschwindigkeit von Walzen und Trommel richtet sich natürlich nach der Art der Bearbeitung des Kautschuks. H.

Britisches Patent Nr. 26866/1911. Richard Hodern Pyden und Edgar Montague Pyden in Dundy. **Verfahren zur Herstellung eines wasserdichten widerstandsfähigen Materials in gummiähnlichem Zustand.** Ein Gemisch eines vegetabilischen Oeles mit einem Lösungsmittel von einem gegen Schwefelchlorür neutralen Kohlenwasserstoff (Petroleum, Paraffin, Benzin usw.) mit einem Carbonat (Natriumcarbonat) und mit Schwefelchlorür wird in den Luftzustand eingebracht. K.

Britisches Patent Nr. 20229/1911. [illegible] und Edmund Nord in Marseille. **Verfahren zur Herstellung plastischer Stoffe und Ersatzmittel für Linoleum.** Man behandelt Fette (Schellen aus Fettsäuren) und Schwefelchlorürverbindungen mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Harnstoff oder [illegible], Monomethylamin, sulfanilsaurem Natrium, m-Toluylendiamin, Benzidin, m-Amidobenzoesäure, Acetyl-p-phenylendiamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Trimethylamin, p-Xylidin oder anderen Aminen. K.

Britisches Patent Nr. 4284 v. J. 1912. [illegible] in St. Albans (Hertfordshire). **Formen zur Herstellung von Kautschukgegenständen.** Der Unterteil 1 der Form ist zwischen einem inneren Ring 2 und einem äußeren Ring 3 befestigt. Auf ihm liegt der Oberteil 6, welcher eine Anzahl von Kanälen 5 aufweist, die von oben in den Formhohlraum 4 führen. Zwischen den Ringen 2 und 3 ist ein „Kolben" 7 beweglich. Nachdem der Oberteil 6 auf den Unterteil 1 aufgesetzt ist, wird die Kautschukmasse oben auf den Teil 6 aufgebracht, hierauf der Kolben eingeführt und mittels einer hydraulischen Presse kräftig gegen die Form gepreßt. Hierdurch soll der Kautschuk in den Hohlraum 4 eingepreßt werden und diesen völlig ausfüllen. Das Vulkanisieren wird entweder unter der Presse vollzogen oder die Form wird zur Heizung in einen Vulkanisierkessel gebracht. Das Pressen kann unter gleichzeitiger Erhitzung des Kautschuks ausgeführt werden. H.

Britisches Patent Nr. 20912 v. J. 1913. Aaland Julius [illegible] London (Manufacture de Tissus [illegible] de [illegible] in St. Quentin). Verfahren zur Herstellung von Stroh [illegible]. Fasern werden miteinander durch [illegible] verbunden, welche hierauf in Wasser unlöslich gemacht wird, z. B. mittels Formaldehyd, Aluminium- und Chromsalze, Tannin usw. Die erhaltenen Streifen, Bänder oder Geflechte [illegible] Wirkung gefärbt werden. H.

Britisches Patent Nr. 10450 v. J. 1912. Alexander Anderson in Akron (Ohio). Vulkanisierkessel [illegible]. Der Kesseldeckel 1 ist mit einer Anzahl in regelmäßigen Abständen von einander angeordneten Vorsprüngen 2 versehen, unter welche entsprechende Stücke 3 am Deckel 1 greifen, sobald der Deckel um einen gewissen Winkel gedreht wird. Um diese Drehung zu erleichtern, sind am Deckel mehrere Hebel 4 beweglich befestigt, welche an ihrem äußeren Ende Rollen 5 tragen und unter der Wirkung [illegible] Federn stehen. Beim Auflegen des Deckels in der Weise, daß die Ansätze 3 in die Zwischenräume zwischen den Vorsprüngen 2 sich einlegen, ruht der Deckel auf den auf dem Flansch 1 laufenden Rollen 4 und kann demgemäß leicht gedreht werden, bis die Ansätze 3 sich unter den Vorsprüngen 2 befinden, so daß der Deckel verschlossen ist. Zur Abdichtung dient ein Dichtungsring 6, der vorteilhaft nach dem Verschließen des Kessels durch ein Druckmittel gegen Kesselrand und Deckel gepreßt wird, das in den hohlen Ring eingepreßt wird. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Erste österreichische Linoleum-Fabrik in Triest. Das Unternehmen wurde im Jahre 1893 durch Initiative der d. k. [illegible] österreichischen Kommerzrats für Handel und Gewerbe begründet und [illegible] Waren [illegible]. Zur Zeit sind über 100 Arbeiter in der Fabrik beschäftigt. Das Etablissement wurde am 13. März d. Js. durch den [illegible] Handelsminister Dr. Schuster von [illegible] sowie der Statthalter [illegible] Hohenlohe-Schillingsfürst besichtigt. Ein die Verhältnisse der Fabrik speziell behandelnder Vortrag wurde im Okt. v. Jhrs. vom Dozent Dr. [illegible] in der „Wiener Urania" gehalten; derselbe ist auch als Broschüre im Verlag der Ersten Österreichischen Linoleumfabrik Wien-Triest erschienen.

Technische Notizen.

Ueber „Kondensit". (Von Ing. [illegible].) Kondensit gehört zu den Phenol-Kondensationsprodukten und wird durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol unter bestimmten Umständen erhalten. Dieser chemische Vorgang ist schon 1894 bekannt und seither der Gegenstand zahlreicher Patente. [illegible] die hergestellten Produkte [illegible] frei von Wasser oder anderen Verunreinigungen oder [illegible] sehr kostbaren Abweichungen von der gewünschten Qualität. Bei dem jetzigen Verfahren wird die Kondensation [illegible] und ohne Gegenwart einer Substanz, die das Zurückbleiben von Verunreinigungen [illegible] so dargestellt ist, dann Kondensation [illegible] bei mäßiger Temperatur [illegible] beim Erhitzen, löslich in Alkohol und in den Lösungsmitteln. Erst dadurch, daß man eine Substanz, die als Härtemittel dient, zusetzt, kann man die Masse als Material zum Formen gebrauchen. In diesen Formmassen [illegible] nach Vorschrift erhitzt werden und wieder erkaltet, es ist als hart [illegible] und erweicht nicht beim Erhitzen, ist unlöslich in Alkohol und ähnlichen Mitteln und ist ein vorzüglicher Isolator für Wärme und Elektrizität. Der Erfinder des Kondensits in dieser Form ist J. W. Aylsworth, der lange Jahre gemeinsam mit Edison arbeitete und bei dessen schon zahlreiche Erfindungen für Dauerbatterien [illegible] Auf die Verwendung des Kondensits [illegible] durch den Suchen nach einer [illegible] für Phonographen, von der man die [illegible] Absage erhalten wollte. Ausgearbeitet wird die Erfindung [illegible] der Condensite Company of America, die [illegible] in Bloomfield N. J. (Vereinigte Staaten). Die Ausgabe für die technische Verwendung erfolgt als [illegible] als Formstück, als Kitt, [illegible] für Zwecke der Formerei als [illegible] in zwei [illegible] oder als plastische Masse. [illegible] bewirkt die Fabrik nicht, sondern sie liefert an die Formerei [illegible] diese die Apparate und Methoden [illegible] für andere [illegible]. Die besonderen Eigenschaften der aus Kondensit gefertigten Gegenstände sind [illegible]. Unempfindlich und unveränderlich [illegible] Öl, der meisten Säuren und anderen Lösungsmitteln nicht angegriffen; gegen Wärme und Elektrizität sehr gut isolierend, sehr hart und [illegible] behaltend, nicht angegriffen durch Temperaturen unter dem Verkohlungspunkt, die Schwindung beim Formen beträgt nur 0,2%, es kann sehr glänzend poliert werden, zeigt durch Verwendung von polierten Formen große mechanische Festigkeit, elastisch wie Elfenbein, es tritt kein Verwerfen oder Verziehen ein; bei Einwirkung [illegible] Hitze entstehen keine Dämpfe, die Farbe bleibt. In die Form [illegible] kann Metall [illegible] Art dauerhaft [illegible] werden, das [illegible] nicht entfernt, die festgewordene Masse kann [illegible] geschnitten, [illegible] geschnitzt und gefärbt werden. An Verwendungsmöglichkeiten für die geformten Massen sind zu nennen: Isolatoren für Elektrizität und [illegible] wegen des hohen Isoliervermögens, der mechanischen Festigkeit und des Widerstandes gegen Säuren und Hitze. — Sehr glatte [illegible] Phonographen [illegible] Kondensit [illegible] Material, [illegible] Verwendung [illegible]. Das Patent für [illegible] Th. A. Edison. — Stereotypplatten für Satz und [illegible]. Die Platten aus Kondensit haben vor denen aus Metall den Vorzug [illegible] größerer Schärfe und geringeren Gewichtes [illegible] über den, daß sie 100 000 Abzüge ohne erhebliche Abnutzung [illegible]. — [illegible] Ersatz [illegible] Kunst [illegible] — Knöpfe, Henkel, Handgriffe, [illegible] Bestecke [illegible] und Messerhefte, — Klaviertasten und Spannwirbel für Violinen, wegen des hohen Glanzes und der guten Resonanz zu bewerten. — Billard- und ähnliche Bälle. Die Elastizität kommt der von Elfenbein gleich; von anderen Kunststoffen [illegible] daß sie ihre Gestalt behalten, von Temperaturänderungen nicht angegriffen werden und daher Sprünge in der Oberfläche [illegible]. — [illegible] Galvanisieren [illegible] eingetauchte Teile. Hat [illegible] den Vorteil, daß es von Säuren nicht angegriffen wird und daß kein Niederschlag sich darauf [illegible]. Leitungsgriffe, Stiel und Schirmgriffe, Tabakspfeifen, Schalen für Photographie, Flaschen, Batteriekasten, Klaviertasten etc. Es kann auch bei Bearbeitung für galvanische Verwendungszwecke als [illegible] Stäben, Röhren oder Platten bereitgehalten werden.

Technik des Formens mit Kondensitpulver. Als Formen verwendet man am besten solche aus Metall, das Kupfer, Messing, Aluminium, Zinn, Eisen, Stahl oder Nickelüberzug [illegible] die Masse leicht anhaftet, so braucht die Form nicht eingefettet zu werden. Man füllt das Pulver ein und [illegible] oder [illegible] es bei [illegible] so daß es auf etwa [illegible] Dritte seines Volumens reduziert wird. Hierauf erfolgt das „Backen", d. h. man unterwirft die Masse in der Form [illegible] einer Temperatur von 150 bis 180° C., und zwar 30 bis 5 Minuten lang. Die Backzeit richtet sich im übrigen nach der Größe und Form der Objekte. Zu starke oder zu lange Erhitzung [illegible] nicht erwünscht. Vorteilhaft [illegible] das Objekt in der Form mit [illegible] Druck von 4 bis 10 Atmosphären [illegible]. Nach erfolgtem Backen öffnet man nicht sofort die Form, sondern läßt [illegible] auf 30° oder weniger abkühlen. Man kann [illegible] Formen [illegible] die Form ohne [illegible] und die Gegenstände einige Stunden einer Temperatur von ca. 100° [illegible]. Das [illegible] Verfahren muß für jede Form ausprobiert werden. Der Prozeß kann [illegible] angesehen werden, wenn der Gegenstand nach dem Abkühlen und beim Wiedererwärmen nicht mehr weich wird. Von diesem Pulver wird eine Modifikation unter der Bezeichnung 104 hergestellt, das leichter backt und nachher gegen chemische Substanzen [illegible] widerstandsfähiger ist. [illegible] Zwecke wird Kondensit als plastische Masse geliefert, die bei 35 bis 40° weich wird, [illegible] das Anpressen und Verhalten am Rohkante [illegible] leichtes und schnelles [illegible] arbeiten ist. Das Backen erfolgt in etwas kürzerer Zeit als beim Pulver; die fertige Ware äußert sehr gut und ist besonders widerstandsfähig gegen Stöße, hat aber geringere mechanische Festigkeit. Die plastische Masse kann unter Umständen auch ohne Form [illegible] werden, namentlich wenn es sich um Verkleidung von Röhren und [illegible] zum Zwecke der Isolierung handelt. Die Oberfläche, die mit [illegible] Kondensit bedeckt werden soll, wird vorher etwas erwärmt, die ebenfalls angewärmte plastische Masse fest angepreßt und das Ganze erst eine oder zwei Stunden lang einer Temperatur von 100°, dann eine Stunde lang einer solchen von 120° ausgesetzt. Als Emaillack dient die Kondensitlösung, Schutzanstriche zum Isolieren von Draht [illegible] imprägnierten von Holz verwendet werden. Dieser Überzug erhält [illegible] nach leicht [illegible] Substanzen. Beim Trocknen und Härten [illegible] Schwindung auf, nachher erfolgt überhaupt keine Veränderung mehr. Bei ca. 300° erfolgt Verkohlung, angegriffen wird der Überzug von starken Alkalien und starkem Oxydationsmittel. Dagegen greift [illegible] Metall und [illegible] die Anstriche des Kondensit sind bei 95° erwärmt werden bis zum Trockenwerden des Überzuges. [illegible] wird bei 110° zwei Stunden lang gebacken. Falls es angängig ist, soll man die Gegenstände vorher im Vakuum bei 160° [illegible] und nach Abkühlung auf 35° in die [illegible] eintauchen. Längeres Backen (bis zu 10 Stunden) erhöht die [illegible]. Das zu imprägnierende Holz erfordert nur einige Stunden bei 120° [illegible] dann in die [illegible] und backt [illegible] 4 Stunden [illegible] 50°. Das Backen [illegible] wenn der Überzug nicht mehr durch den Fingernagel [illegible] werden kann. Der Kondensitkitt hat bei gewöhnlicher Temperatur etwa die Konsistenz von Glaserkitt; bei Erwärmung tritt [illegible] als Weichwerden, dann aber Härtung ein. Man [illegible]

bei seiner Verwendung zunächst 1 bis 2 Stunden bei 80 bis 100°, dann, wenn möglich, noch ½ bis 1 Stunde bei 125 bis 150°. Die zu härtenden Teile sollen womöglich vorgewärmt sein. Das Luftkondensit [illegible] aus Kondensit besitzt die Eigenschaften des Zapons, vor denen es aber die größere Wetter- und Hitzebeständigkeit, sowie die bequemere Anwendung voraus hat. Der Anstrich erfordert keine besonderen vorbereitenden Maßnahmen, die erste Trocknung erfolgt in 24 Stunden, die vollständige Härtung je nach der Witterung in einigen Tagen. Die Härtung nach dem Trockenen kann beschleunigt werden, wenn man die lackierten Teile in eine Temperatur von etwa 60° bringt.

Von den Materialprüfungen des Kondensits wurden die auf dielektrische Stärke, auf Pressung, auf Querschnitt und [illegible] Beanspruchung in dem Elektrischen Testing Laboratory [illegible] vorgenommen. Der Transformator, der bei der dielektrischen Prüfung gebraucht wurde, hatte 60 Wicklungen, eine Kapazität von 50 und eine Uebersetzung von 1:[illegible] im primären und im sekundären Stromkreis war je ein Voltmeter. Die Versuchsdauer betrug 5 Sekunden, bei dünnwandigen Proben [illegible]. Das Objekt war in Oel eingetaucht, und man nahm die Uebersetzung in willkürlich ausgewählten Punkten vor, wobei als Elektroden Nadelspitzen verwendet wurden.

Prüfung No. 3. Bei Zimmertemperatur

Durchschnittliche Voltzahl an 8 Punkten	[illegible]
Dicke in Mils	92
Voltzahl per Mil	330

Prüfung No. 39. Bei 24° bezw. 74° Celsius

Durchschnittliche Voltzahl an 4 Punkten	[illegible]	21 600
Dicke in Mil	179,4	160
Voltzahl per Mil	[illegible]	135

Prüfung No. 40. Bei 24° bezw. 77° Celsius

Durchschnittliche Voltzahl an 4 Punkten	60 000	[illegible]
Dicke in Mil	152	147
Voltzahl per Mil	400	190

Um die Beanspruchung auf Kompression zu prüfen, zerschnitt man das Muster in sechs Quader, deren Seitenflächen 4 qcm und deren Vorderflächen 18 qcm maßen. In allen Fällen betrug der Querschnitt 45° und zeigte nach einem Punkt im Inneren des Quaders; die Versuche wurden sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und ergaben dann:

Prüfung No. 41	Höchste Belastung in kg	Belastung in kg per qcm
Probe No. 1	24 100	1534
„ „ 2	24 800	1606
„ „ 3	20 900	1485
„ „ 4	25 300	1769
„ „ 5	22 000	1966
„ „ 6	24 800	1794
durchschnittlich	24 [illegible]	[illegible]

Hierauf legte man drei Stäbe von einem Querschnitt von 3,54 cm × 3,55 cm = 12,62 qcm in einen Ofen und unterwarf sie noch heiß einer immer stärkeren Belastung, bis sie zerdrückt wurden. Die Ergebnisse sind:

	Höchste Belastung in kg per qcm	Ofentemperatur	Verbleiben im Ofen
Probe No. 1	771	101,5° C	4 Minuten
„ „ 2	633	99 „	11 „
„ „ 3	779	116 „	10 „
durchschnittlich	741	[illegible]	

Vierkantstäbe von 20 cm Länge und einem Querschnitt von 3,78 cm × 3,74 cm = 14,08 qcm wurden horizontal eingeklemmt und einer wachsenden Belastung unterworfen, bis sie brachen. Der Bruch trat immer plötzlich ein, ohne vorheriges Krachen und zwar bei folgenden Belastungen:

Prüfung No. 42.

Probe No. 1	bei 1200 kg
„ „ 2	„ 1418 „
„ „ 3	„ 1110 „
„ „ 4	„ 1036 „
durchschnittlich	bei 1190 kg.

Um die Beanspruchung auf Spannung zu untersuchen, verwendete man ein Stück von 3,24 cm × 1,6 cm Querschnitt, das aber während des Verfahrens [illegible], man nahm daher für die übrigen 3 Proben nur einen Querschnitt von 2,55 cm × 1,44 cm = 3,7 qcm und erhielt dann folgende Maximalbelastungen:

Prüfung No. 35.

Probe No. 1	1[illegible] kg =	278 kg per qcm
„ „ 2	1160 „ =	314 „ „ „
„ „ 3	1080 „ =	292 „ „ „
„ „ 4	[illegible] „ =	[illegible] „ „ „
	durchschnittlich	[illegible] kg per qcm.

Es war jedoch möglich, für den Fall besonders hoher Beanspruchung Kondensit herzustellen, das die doppelte Maximalbelastung aushielt. Ferner wurde eine 20 cm-Ventilscheibe aus Kondensit geprüft, indem man sie in dem besonders hergestellten Ventil einer Dampfmaschine sehr oft niederfallen ließ; das Gewicht der bewegten Teile war 14 kg, die Fallhöhe 1,6 cm, die Versuchszeit in zwei Wochen je 55 Stunden, die Anzahl der Schläge 200 pro Minute, also im ganzen 1 320 000 Schläge, die eine Gesamtarbeit von 356 000 Meterkilogramm repräsentieren. Die Scheibe zeigte sich nicht im geringsten angegriffen. Die Härteprüfung auf welcher Metall am Shoreschen Skleroskop erfolgte, als Mittel von 100 Versuchen bei 24° C eine Härte von 90. (Hartgummi des Handels hat 83, gutes weißes Celluloid 60). Dem Wetter und Sonnenlicht wurde Kondensit 3 Monate lang ausgesetzt, ohne daß sich eine Veränderung ergab, ebensowenig wie bei [illegible]stündigem Verweilen in Wasser von 24° C. [illegible]stündige Einwirkung von 200° Hitze ergab eine geringfügige Gewichtsabnahme, sonst keine Veränderung im Aussehen; bei dieser Hochtemperatur tritt noch keine Erweichung ein.

Von der Einwirkung chemischer Substanzen ist zu erwähnen: Kochende Salzsäure 43 Stunden lang: keine Wirkung; heiße konzentrierte Salpetersäure 1 Stunde lang griff merklich an, kalte konzentrierte Salpetersäure 298 Stunden lang keine Veränderung; kalte 33%ige Flußsäure 308 Stunden lang, 1% Gewichtszunahme; Oberfläche leicht gerauht; kalte [illegible]%ige Kalilauge 144 Stunden lang zersetzt das Kondensit vollständig; 10%ige kochende Schwefelsäure, 46 Stunden lang 30%ig [illegible] nur eine leichte Rauhung der Oberfläche und kleine Sprünge an den Kanten, dagegen war es nicht möglich, eine Länge von 7,6 cm keine Ausdehnung zu messen. Folgende organische Verbindungen üben, heiß oder kalt, keine Wirkung aus: Aethyl-, Methyl-, Amyl- und Isoyalkohol, Aether, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenwasserstoffe, Acetylentetrachlorid, Aceton, Benzol, Kampheröl, Terpentin, Petroleum, Mineralöle, vegetabilische Oele, geschmolzenes Wachs.

In der Praxis der folgenden Jahre hat es sich nun zu zeigen, welche Vorzüge das Kondensit vor den Materialien, die es ersetzen soll, wirklich besitzt.

Patentlisten.

Deutschland

Anmeldungen

12o. L. [illegible] Darstellung von Halogenkampfenen. — Dr. H. J. [illegible] in Delft. — 1. III. 12.

39b. K. [illegible] Verfahren zur Holzkonservierung. — K. [illegible] in Lübeck. — 1. IX. 11.

12o. F. 34 553. Darstellung von Erythren und Isopren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 30. V. 12.

8i. K. [illegible] Herstellung von Wandbe- oder Ledertuch. — Walter Krempler, Großenhain i. Sa. — 16. XII. 10.

8i. M. 46 636. Herstellung gemusterter Stoffe. — E. [illegible] und A. Karpeck in Riga. — X. I. 12.

39b. L. 35 [illegible]. [illegible] Zellulosedrahtes aus Elsweldstoffen (Geleit, Kauting. Zus. zu Pat. 231 249. — L. L. Th. Ladd in Levallois. — 21. IX. 12. [illegible] IX. 11.)

39b. V. 11 [illegible]. Herstellung von Gummiluftschläuchen. — H. V. [illegible] in Hamburg. — 8. VIII. 12.

24b. F. 36 [illegible]. Herstellung haltbarer Kupferseide für Kupferseiden- und Kunstseidefabrikation. — Chemisches Fabrik A. G. in Berlin. — 15. XII. 06.

Erteilungen

12o. 254 535. Celluloseester der Ameisensäure. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 21. V. 12.

12o. 258 [illegible]. Herstellung von Zelluloseacetat. — Société des Usines du Rhône de Paris. — 15. XII. 12.

Gebrauchsmuster

39a. 258 992 und 258 [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Licht- und [illegible] Eisengalenen. — Chemische Fabrik und Handelsgesellschaft m. b. H. [illegible] [illegible], Hessen-Nassau. — 26. III. 11 und 23. V. 11.

39a. 258 944. Mischung aus Zellulose für Kunstseidegel im grünen Zustande. — Société Anonyme „Sugar [illegible]“, Gent in Bürum, Belg. — 12. IX. 11.

29b. 258 [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden. — Dr. Leopold Sautter, Berlin-Westend. — 22. II. 12.

39b. 258 888. Verfahren zur Erhöhung der Stabilität der aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure gewonnenen Körper. — Gottfried D[illegible], Zürich-Wollishofen. — 31. V. 12.

39b. 258 [illegible]. Verfahren zum Koagulieren und Desinfizieren des Saftes von Gummibäumen. — Martin Herbst, Colombo, Ceylon. — [illegible] IV. 11.

39b. 258 [illegible]. Verfahren zur Herstellung fester, elastischer und teilweise zäher, gut [illegible] Massen aus [illegible] oder [illegible] Oelen. — Dr. [illegible] Berlin-Treptow. — 9. V. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bodländer (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Bornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), [illegible] Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Direktor Dr. M. Joulgen (Pawlowitz-Posen), Professor Dr. A. Jungbluth (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Gimt (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Siedlieger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. April 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 8

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

Von Gerhard Hühnem

Unter den letzten Errungenschaften der immer vorwärtsschreitenden Technik steht die Luftschiffahrt in unserem Zeitalter zweifellos an erster Stelle. Es dürfte deshalb die Herstellung von Ballonhüllen und Aeroplantragflächen nicht nur für Ballon- und Aeroplankonstrukteure oder für Gummifabriken, die sich mit der Herstellung von Ballon- und Aeroplanstoffen befassen und infolge des rapid und ständig steigenden Aufschwunges der Ballon- und Flugzeugindustrie noch befassen wollen, von besonderem, sondern auch vor allem für die Allgemeinheit von hohem Interesse sein. Ja, man kann wohl sagen, daß die Eroberung der Luft eine Industrie in das Leben gerufen hat, der eine ebenso großartige, vielleicht sogar noch schnellere Entwicklung bevorsteht, wie sie die Fahrrad-, die Automobil- und andere ähnliche Industrien durchgemacht haben, daß aber auch die Luftschiffahrt ähnlich dem Automobil den Siegeslauf, wie eben nur in letzter Zeit genommen hat, nicht zum mindesten der mit den anderen Industrien Hand in Hand gehenden Gummiindustrie verdankt, wenn auch letztere andererseits wieder durch die moderne Flugtechnik neue Absatzgebiete gefunden hat.

Wie leicht ersichtlich, sind es vor allem zwei verschiedene Kategorien gummierter Stoffe, die hier in Betracht kommen, einmal die Ballonstoffe und dann die Aeroplanstoffe. Erstere müssen wasser- und möglichst gasdicht sein, hohe Zerreißfestigkeit und geringes Gewicht besitzen und gegen atmosphärische Einflüsse in hohem Maße widerstandsfähig sein, während für letztere die Eigenschaften wasserdicht und unhygroskopisch zu sein genügen und sogar eine Porosität von 10% der ganzen Tragfläche zulässig ist. Früher fand für Flugzeuge roher Stoff Verwendung, doch zeigte dieser so viel Feuchtigkeit auf, daß durch die dadurch verursachte außerordentlich große Gewichtszunahme ein Aufstieg sehr erschwert, wenn nicht sogar völlig vereitelt werde. Man mußte deshalb dazu übergehen, Stoffe zu verwenden, die widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse gemacht waren.

Betrachten wir nun zunächst die älteren, d. h. länger existierenden Ballonhüllen, so muß zuerst die vor ca. 150 Jahren von Montgolfier erbauten Ballons erwähnt werden, deren Hülle aus Papier bestand und mit warmer Luft von ca. 50° C. gefüllt wurde. Die Tragfähigkeit der erhitzten Luft war aber so gering, daß sich Montgolfieren nur wenige Minuten in der Luft halten konnte. Als man dann später an Stelle von warmer Luft den leichten Leuchtgas und hierauf den noch bedeutend leichteren Wasserstoff als Auftriebsmittel verwenden konnte, erwies sich die Hülle aus Papier als vollständig unbrauchbar und man mußte sich auf Erfindung anderer Hüllen legen, die mehr Widerstandsfähigkeit und höhere Undurchlässigkeit für die erwähnten Gase besaßen. Als solche kamen zunächst mit Fetten und Wachs präparierten Geweben in Betracht, bis es Ende des 18. Jahrhunderts gelang, in gefirnißter oder lackierter Seide, Baumwolle, Leinen oder Hanf einigermaßen geeignete Hüllen anzufertigen. Als Vorzüge der gefirnißten Hüllen sind hervorzuheben Wohlfeilheit, leichte Ausführbarkeit der Dichtung, da der Leinölfirnis einfach mit einem Schwamm und mit einem Flanell-Lappen mit der Hand auf den fertiggenähten Ballon aufgetragen wird und große Gasdichte. Diesen wenigen Vorzügen stehen aber eine große Anzahl schwerwiegender Nachteile gegenüber, wie die und Langwierigkeit der Fabrikation, da das Trocknen des Firnisüberzuges sehr langsam, also unbedingt ohne Verwendung von Sikkativ erfolgen muß, um ein Brüchigwerden zu verhüten und der Hülle die nötige Geschmeidigkeit zu erhalten. Während des Trocknens, das einige Monate dauert, muß der Ballon vollständig frei hängen, wodurch wieder großer Raum beansprucht wird. Der geringe Widerstand gegen Druck macht die gefirnißten Hüllen für Lenkballone unbrauchbar, ferner schnelle Zersetzung durch die Verunreinigungen des Gases, Empfindlichkeit gegen atmosphärische Einflüsse, z. B. Sprödewerden bei Kälte, Klebrigwerden bei Wärme und nicht zum mindesten die schwierige Lagerung wegen der schnellen Oxydation des Firnisses, die Falten und bei nicht genügendem Luftzutritt, besonders nach frischem Firnissen die Möglichkeit einer Selbstentzündung hervorrufen kann und hierdurch ein Umhüllen unbedingt nötig macht. Oefter erfordern nun Nachfirnissen und das zur Verhinderung des Klebens nötige Pudern mit Talkum erhöht das Gewicht bis zu ca. 70 kg. Diese vielen Mängel haben verursacht, daß gefirnißte Ballonstoffe mehr und mehr außer Gebrauch kommen. In Deutschland sind sie infolge der hochentwickelten Kautschukindustrie schon seit längerem

Zeit gänzlich verdrängt, sie werden nur noch in Frankreich und Oesterreich und hier auch nur noch für Kugelballons ausgenommen die Militärballons, gebraucht.

Als charakteristische Daten für die Kapazität von gefirnißten Geweben seien folgende mitgeteilt:

Tabelle 1.

Gewebe	Gewicht pr. Quadratmeter ungefirnißt Gramm	Gewicht pr. Quadratmeter gefirnißt Gramm	Reißfestigkeit pr. laufd. Mtr. Kilogr.	Preis pro Quadratmeter Mark
Baumwollperkal	—	230—300	900—900	2,0—2,5
Pongé-Seide	80	220	800—900	6,0—8,0
Lyon-Seide	75—80	270	1100	7,0—10,0

Außer durch Leinölfirnis hat man auch, jedoch vergeblich, versucht, Gewebe durch galvanische Metallniederschläge oder durch Bestäuben mit Metallpulver dicht zu machen, ferner unternahm man es, die Gewebe ganz durch Holzplatten oder dünne Metallplatten zu ersetzen. Der Wiener Ingenieur Schwarz war es, welcher Aluminiumblech als Ballonhülle verwendete. Seine Konstruktion hat sich aber nicht bewährt, da die großen Metallflächen der Hülle bei stärkeren Stößen klaffende Risse davontrugen, wie die Strandung des Schwarzschen Aluminiumballons im Jahre 1897 deutlich bewiesen hat. Auch durch Vernieten oder Verlöten von 0,2 mm dicken Aluminiumblechstreifen mit Vermeidung der großen Metallflächen hat die Aluminiumhülle allgemeinere Verwendung nicht erreicht. Bemerkenswerter sind die Versuche, welche in England als Ersatz für gefirnißte Gewebe mit sogenannter Goldschlägerhaut für Ballonhüllen angestellt wurden. Diese organische Membrane fand bereits bei den Montgolfieren neben gefirnißten Geweben an Stelle von Papier Verwendung, wurde aber erst später, besonders in England, als Hülle für Kugel- und Lenkballone unter anderen auch bei dem berüchtigten „Nullus secundus“ empfohlen. Goldschlägerhaut wird aus dem Blinddarm der Schafe, Kälber und Rinder hergestellt. Die dünnen Oberhäutchen dieser Därme werden gereinigt, über einer Form aufgespannt, getrocknet, mit Alaunwasser gewaschen und mit Eiweiß überzogen. Die kleinen Häute werden dann dachziegelartig in 6 bis 15fachen Lagen zu einer großen Hülle übereinandergelegt. Als Vorzüge der Hüllen aus Goldschlägerhaut sind zu erwähnen: geringe Porosität, große Schmiegsamkeit, Reißfestigkeit und Leichtigkeit. Auf die große Gasdichte und das geringe Gewicht der Goldschlägerhauthülle ist wahrscheinlich auch das Mißgeschick des „Nullus secundus“ zurückzuführen, da seine dadurch bedingte Auftriebskraft so groß war, daß er sich von seiner Verankerung losriß und auf Nimmerwiedersehn davonflog. Den erwähnten Vorzügen stehen aber folgende Nachteile gegenüber. Zunächst unterliegt Goldschlägerhaut infolge ihres animalischen Ursprunges leicht der Zerstörung durch Bakterien, die sich schnell über die ganze Hülle verbreiten und sogar auf andere Goldschlägerhauthüllen übertragen werden können. Antiseptische Behandlung hemmt zwar, verhindert aber nicht die Gefahr. Ferner ist die Haut schwer herstellbar und sehr empfindlich gegen atmosphärische Einflüsse. Ihrer allgemeinen Anwendung steht noch besonders der hohe Preis entgegen. Folgende für diese Hüllen charakteristischen Zahlen seien angegeben:

Tabelle 2.

Gewicht pr. Quadratm.	Reißfestigkeit pr. lfd. Mtr.	Preis pr. Quadratmtr.
200—230 Gramm	900 Kilogramm	24—40 Mark

Als Dichtungsmittel für Gewebe seien noch kurz erwähnt: Ballonin, ein Präparat aus Benzol und Guttapercha; Konjaku, ein japanischer Pflanzenstoff, der in Gestalt eines weißen Pulvers in den Handel kommt und in warmem Wasser löslich ist; Chromleim, d. i. Gelatine, die unter einem Zusatz von doppeltchromsaurem Kali in warmem Wasser aufgelöst wird. Endlich Pegamoid, d. i. ein lackartiges Dichtungsmittel für Druckhüllen. Jedoch sind diese Mittel noch nicht genügend erprobt.

Alle die vielen, zum Teil schwerwiegenden Mängel der erwähnten Hüllen besitzen in bedeutend geringerem Maße diejenigen, welche aus gummierten Geweben hergestellt sind. Leider aber erfüllen auch diese nicht vollkommen die erste Anforderung, welche man an eine Ballonhülle stellen muß, nämlich vollständige Undurchlässigkeit für Gas, doch wird dieses Ziel praktisch wohl überhaupt nicht zu erreichen sein und so muß man sich mit einer möglichst hohen Annäherung an diese Eigenschaft zufrieden geben. Eine weitere Forderung für eine geeignete Ballonhülle, besonders für Lenkballone, ist eine hohe Reißfestigkeit. Bei Rundballonen befindet sich zwar das Gas unter annähernd gleichem Druck mit der Außenatmosphäre, da der offene Appendix des Füllansatzes einen Ausgleich des im Balloninneren herrschenden Gasdruckes mit dem äußeren Luftdruck gestattet, so daß innerer und äußerer Druck sich ungefähr die Wage halten und die Neigung des Gases durch die Hülle zu diffundieren nicht durch Ueberdruck im Innern erhöht wird. Bei Lenkballonen ist jedoch die Hülle vollständig geschlossen, außerdem muß besonders bei unstarren und halbstarren Ballonen der innere Gasdruck erhöht werden, um sie vor Deformationen zu schützen; dazu kommt noch, daß das Gas durch die an der Hülle aufgehängten Gondeln mit Maschinerie und Personal besonders stark zusammengepreßt wird und dadurch eine starke Neigung zur Exosmose durch die Poren der Hülle erhält. Bei Kugelballonen spielt die Belastung wegen ihres geringeren Gewichtes und der Gleichmäßigkeit der Verteilung eine weniger große Rolle. Im allgemeinen muß man sagen, daß die Zerreißfestigkeit der deutschen gummierten Ballonstoffe allen praktischen Anforderungen genügt. Neben der Gasdichte und Zerreißfestigkeit des Stoffes ist sein Gewicht ein ausschlaggebendes Moment für die Brauchbarkeit, und muß auch hier behauptet werden, daß die gummierten Stoffe deutscher Fabrikation dem Flugtechniker bezw. Konstrukteur das Beste und Vorteilhafteste bieten. Auch gegen schädliche atmosphärische Einflüsse, wie Licht, Luft, Wärme, Kälte, Feuchtigkeit, sind die gummierten Stoffe durch zweckentsprechende Färbung oder Metallisierung des Gewebes, durch Herstellung zweckdienlicher Mischungen und Wahl entsprechender Kautschukarten nach Möglichkeit geschützt. Im Preise endlich können die gummierten Ballonstoffe infolge ihrer Güte mit allen anderen konkurrieren. Die gummierten Stoffe sind demnach die einzigen, die allen Anforderungen der Luftschiffahrt, namentlich der Lenkballone, derart entsprechen, daß sie als „vorzüglich geeignet“ bezeichnet werden können. Es soll damit jedoch nicht gesagt sein, daß hier keine Verbesserungen mehr nötig sind.

Schon im Jahre 1859 regte der französische Ingenieur Torcot die Anfertigung gummierter Ballonstoffe an, da er die Fehler der alten Hüllen genau erkannte und stellte bereits ziemlich erschöpfend alle die Forderungen zusammen, die man an einen guten Ballonstoff stellen muß. Diese galten als unerfüllbar, da die Technik damals nicht in der Lage war, diesen hohen Anforderungen zu entsprechen. Erst in neuerer Zeit ist es der Kautschuk-Industrie, besonders der deutschen, gelungen, diese Anforderungen zu erfüllen.

Die Herstellung der Ballon- und Aeroplanstoffe.

A. Ballonstoffe.

I. Gewebe. Bei der Ballonstoffabrikation ist die Wahl des Gewebes von großer Wichtigkeit. In der Regel verwendet man dazu solche aus Seide oder Baumwolle. Man achte darauf, daß sie möglichst dicht, d. h. mit möglichst großer Fadeneinstellung gewebt sind, da mit den Maschen möglichst klein ausfallen und vom Gummi leicht geschlossen werden können. Unter Fadeneinstellung versteht man die Zahl der Fäden pro Längeneinheit in Schuß- und Kettenrichtung, wobei die Fäden, welche beim Weben senkrecht von oben nach unten hängen, die „Kettenrichtung" und die durch den Wurf des Schiffchens wagerecht liegenden Fäden die „Schußrichtung" darstellen. Da die Fäden im Schuß rechts und links um die äußersten Fäden in der Kette herumgreifen, so bildet sich hier eine Kante, Selfkante genannt, während das Gewebe oben und unten ohne Kante bleibt. Die Selfkante des fertigen Gewebes läuft also in Kettenrichtung. Seidenstoffe erfreuen sich infolge ihres geringen Gewichtes und ihrer großen Festigkeit besonders früher allgemeiner Beliebtheit. Die verwendeten Gespinste kamen unter den verschiedenartigsten Bezeichnungen in den Handel. Gewöhnliche Pongéseide besteht aus den zusammengedrehten Fäden des Kokons. Der äußerst feine Kokonfaden, der eine Faserlänge von 300000 bis 800000 mm besitzt, zeigt im Durchschnitt eine von zwei abgeplatteten Kanten gebildete Form. Seine Dicke beträgt 0,010 bis 0,020 mm. Die Festigkeit dieses Fadens ist eine für organische Gebilde besonders hohe. Er reißt erst bei einer Belastung von 0,43 kg. Der Faden besitzt somit eine Zugfestigkeit, die mit der eines guten Eisendrahtes von gleichem Durchmesser verglichen etwa ein Drittel derselben entspricht. Vielfach wird sogenannter Seidentaffet verwendet, der ist ein leinwandartiges Gewebe aus entbastet Seide mit Organsinkette und Schuß aus Tramseide. Der Vorteil der Seide für Ballonstoffe besteht in ihrem außerordentlich geringen Gewicht bei gleichzeitig sehr großer Festigkeit, ihre Nachteile: hoher Preis, großer Neigung zum Brüchigwerden, Begünstigen der Ansammlung von Elektrizität, so daß eine heißbringende Funkenbildung durch Reibung nicht ausgeschlossen ist. Für Zwecke der Landesverteidigung steht allerdings die Preisfrage erst an zweiter Stelle. Wünschenswert wäre es jedenfalls auch, gummierte, nach Möglichkeit noch doublierte Seidengewebe herzustellen, da diese bei gleicher Zerreißfestigkeit bedeutend geringeres Gewicht besitzen würden als solche von Baumwollgewebe. Es ist ja auch durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, daß die Zerreißfestigkeit zweier Gewebelagen nicht gleich der Summe der Einzelgewebe, sondern kleiner ist. Es ist deshalb ein Irrtum, die Doppelgewebe durch ein entsprechendes Gewebe von gleicher Festigkeit zu ersetzen. Der auch zur Anfertigung von Ballonstoffen vorgeschlagene Ramiefaser kommt garnicht in Betracht, da es nicht gelungen ist, dieselbe zu gummieren, es lösen sich stets die Gummischichten wieder vom Gewebe los. Jetzt verwendet man, trotzdem gerade Seidengewebe für Ballonstoffe sehr brauchbar ist, allgemein Baumwollstoffe, besonders jene aus feinen und edlen oder ägyptischen Gespinsten. Die besten Baumwollstoffe kommen von England, Böhmen und dem Elsaß, aus letzterem erhält hauptsächlich Deutschland die Baumwolle. Der Durchmesser des Baumwollfadens variiert zwischen 0,015 bis 0,047 mm und deren Zerreißfestigkeit zwischen 2,5 bis 4,5 g. Die Faserlänge beträgt nur 20 bis 40 mm. Als gute Eigenschaften der Baumwolle sind ihr billiger Preis und ihre Geschmeidigkeit anzugeben. Auch ist sie gegen Atmosphärilien im Vergleich zu Seide nicht so empfindlich. Nachteile gegenüber Seide sind ihr verhältnismäßig hohes Gewicht und die geringere Zerreißfestigkeit, die etwa nur 1/3 bis 1/4 derjenigen von Seide beträgt. Die Gewebe sollen vorteilhaft nur bester Leo Island Mako-Baumwolle bestehen. Der Faden muß gleichmäßig gedreht,

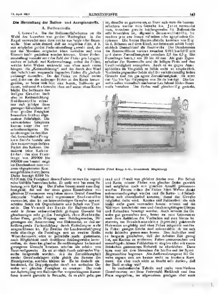


Fig. 1. Gummikalander (Fried. Krupp A.-G., Grusonwerk, Magdeburg).

rund und überall von gleicher Stärke sein. Für Schuß und Kette müssen Fäden von gleicher Dicke gewählt und möglichst auch eine gleiche Anzahl genommen werden. Ferner sollen die Fäden beim Weben dicht aneinandergelegt werden und die Ketten- und Schußfäden sich abwechselnd kreuzen, damit das Gewebe möglichst dicht wird. Knoten und Fehlstellen, die sich leider nicht ganz vermeiden lassen, müssen auf ein Minimum beschränkt und durch sorgfältiges Glätten und Kalandern beseitigt werden. Auch müssen die Gewebe gut gewaschen sein, bevor sie zum Gummieren nach dem Ankleben des Vorläufers auf eine hierzu bestimmte, am Streichmaschine (Spreader) gehörende Holzwalze sorgfältig und ohne Falten aufgerollt werden. In Falten gelegte Stücke sind unbrauchbar, da sie sich nicht fehlerfrei gummieren lassen. Das Aufrollen muß so langsam geschehen, daß der Arbeiter Zeit genug hat, um Knoten zu entfernen, Falten auszustreichen und auszubügeln, kleine Fehlstellen zu stopfen oder mit einem Stückchen gummierten Rohstoff zu überkleben. Dann kann man mit dem Streichen des Stoffes auf der Spreadingmaschine beginnen. Als Aufbewahrungsort für Gewebe eignen sich am besten nicht zu trockene Kammern, die aber auch nicht so feucht sein dürfen, daß der Stoff stockig wird.

In nachstehender Tabelle sind sechs verschiedene Gewebesorten mit ihrer Fadenzahl, Reißkraft und dem Preis angegeben, im allgemeinen genügen aber auch

Nr.	Gewicht pr. qm	Fadenzahl p. qcm	Reißkraft per m Kette	Reißkraft per m Schuß	Preis p. qm
1	52—55 kg	51—52	450 kg	460 kg	1,40 Mk.
2	65—67 „	64—62	560 „	650 „	1,44 „
3	85—87 „	64—63	620 „	880 „	1,38 „
4	103—105 „	60—55	690 „	900 „	1,37 „
5	115—117 „	52—54	1250 „	1200 „	1,45 „
6	135—138 „	43—41	1400 „	1500 „	1,60 „

drei Sorten und zwar Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 5, um den meisten Anforderungen genügen zu können, da man mit diesen Ballonstoffen für verschiedene Ballontypen in folgender Weise kombinieren kann:

Stoff Nr. 1 einfach: Für Modell-, Registrier- und kleine Signalballone.
zweifach: Für Luftschiffzellen, z. B. parallel doubliert für Zeppelinzellen oder für Ingenieurballonnets (Luftsäcke) z. B. bei Zodiak.

Stoff Nr. 3 einfach: Als Außenhülle für Zeppeline oder Schütte-Lanzluftschiffe, zu großen Signalballonen oder als Luftsack für Drachenfesselballone.
zweifach: Für Kugel- und kleinere Kraftballone (Ruthenberg, Lebaudy, Zodiak, Clouth etc.)

Stoff Nr. 5 zweifach: Für Kraftballone (Militärballone M1, M2 etc., Parseval etc.)
dreifach: Für schwere Kraftballone z. B. teilweise Seeberd.

Eine Kombination dieser drei Stoffe untereinander gestattet natürlich noch weitere Verwendungsmöglichkeiten.



Fig. 2. Spreadingmaschine mit Glättkalander (Gebr. Arndt in Berlin N.)

Unkenntnis und falsche Sparsamkeit durch Drücken der Preise seitens der Besteller verleiten die Fabriken leider zu leicht, dann minderwertige Gewebe zu verwenden. Dies ist jedoch durchaus zu verwerfen. Ungleiche Fadenstärken, zahlreiche Knoten und Fehlstellen, höheres Gewicht bei gleicher Fadenzahl, verminderte Reißfestigkeit und eine ungleich schlechtere Gasdichte bei gleicher Kautschukauflage, da die Gummimischung die großen Gewebelücken mit ausfüllen muß und die Kautschukauflage dementsprechend bei dem vorgeschriebenen geringen Gesamtkautschukgewicht dazu nicht mehr genügt, eine entsprechende Gasdichte zu erzielen: das alles sind die großen Nachteile der billigen Gewebe. Da ferner bei dem Verspinnen und Weben geringer Baumwolle eine größere Menge Schlichte gebraucht wird, so wird entweder durch das zu ihrer vollständigen Entfernung erforderliche Auswaschen das Gewebe geschwächt oder die Schlichte wirkt, wenn sie nicht genügend entfernt ist, später zerstörend auf den Kautschuk ein.

Ein besonderes Problem bildet das Färben der Ballonstoffe. Diese zeigen zum größten Teile eine gelbe Farbe und das aus einem ganz bestimmten Grunde. Kautschuk wird erfahrungsgemäß vom Licht besonders bei direkter Bestrahlung schnell und gründlich zerstört, folglich müssen die gummierten Ballonhüllen, die je dem Sonnenlicht ungeschützt preisgegeben sind, in kurzer Zeit undicht werden, wenn sie nicht auf irgend eine Weise vor dem Einfluß des Lichtes geschützt würden. Es ist nun nachgewiesen worden, daß besonders die violetten und ultravioletten Strahlen des Lichtes die Zerstörung des Gummis bewirken. Es muß daher vor allen Dingen dafür gesorgt werden, daß die Gummischicht möglichst vor der schädlichen Einwirkung der ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes geschützt wird. Versuche, welche dahingehend von Victor Henri angestellt wurden, ergaben nun, daß Stoffe, die mit Chromgelb (neutralem chromsaurem Blei) oder Anilingelb gefärbt werden, die ultravioletten Strahlen auffangen und unwirksam machen. Nach den Versuchen von Victor Henri genügten einige Stunden Belichtung durch die ultravioletten Strahlen einer Quecksilber-Quarzlampe, um dünne Kautschukstreifen völlig zu zerstören. Wurden hingegen die ultravioletten Strahlen von 2000 bis 3000 μμ Wellenlänge durch eine mit geeignet gefärbter Gelatine überzogene Glasplatte ausgeschaltet, so daß nur Strahlen zwischen 3000 bis 4000 Wellenlänge auf die Kautschukstreifen wirken konnten, so zeigten diese erst nach 72-stündiger Bestrahlung geringe Veränderung. Die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes wirken natürlich nicht so schnell und durchgreifend wie die konzentrierten Strahlen der Quecksilber-Quarzlampe, doch schädigen sie mit der Zeit ernstlich die gummierten ungeschützten Gewebe, welche schnell ihre Gasdichtheit verlieren. Dieser ungünstige Einfluß läßt sich unter dem Mikroskop sehr gut erkennen. Blendet man die violetten Strahlen der Quecksilberlampe durch eine Glasplatte, welche mit durch Chromgelb gelb gefärbter Gelatine überzogen wurde, ab, so werden diese Strahlen größtenteils aufgefangen und somit unwirksam gemacht; die bestrahlten Kautschukstreifen bleiben darnach längere Zeit intakt. Deshalb färbt man die Außenhülle der Ballone gelb und zwar entweder mit Chromgelb, was hauptsächlich in Frankreich üblich ist, oder mit Anilingelb, das besonders in Deutschland gern genommen wird. Die gefärbten Gewebe bilden nun keinen den Gummi vollkommen schützende Hülle, da die Lichtstrahlen doch durch die kleinen Zwischenräume zwischen den Fäden hindurchdringen und auf die darunter befindliche Gummilage einwirken können. In der Praxis läßt sich also eine äußere vollständig lichtschützende Ballonhülle nicht herstellen, es ist also auch hier wieder ratsam, das Gewebe möglichst dicht zu wählen. Betrachtet man ein gelbgefärbten gummiertes Ballongewebe unter dem Mikroskop, so kann man deutlich erkennen, wie die kleinen Maschen zwischen Ketten- und Schußfäden von eichelgefärbter Kautschukmasse angefüllt sind. Mit Bleichromat gefärbte gummierte Stoffe lassen sich aber schwer heiß vulkanisieren, da sich hierbei der Schwefel leicht mit dem Blei des Chromates zu Schwefelblei verbindet, und die gelbe Farbe in eine die ultravioletten Strahlen nicht aufhaltende schwarze Farbe von Bleisulfid verwandelt.

Man hilft sich hier ganz in der Weise, daß man bei der Chromgelbfärbung als äußerste Schicht der Ballonhülle eine gefärbte gummierte Stofflage verwendet, welche nicht vulkanisiert wird, und da unvulkanisierter Gummi bei weitem nicht so gasdicht ist, wie vulkanisierter, unter diese eine vulkanisierte, ungefärbte gummierte Stoffschicht legt, oder vor der nächsten vulkanisierten Kautschukschicht eine unvulkanisierte Zwischenschicht einschaltet. Bei richtiger Arbeitsweise läßt sich aber auch die Heißvulkanisation (siehe dort) verwenden, ohne daß die gelbe Farbe wesentlich darunter leidet. Bei Anilingelbfärbung ist vorstehende Anordnung nicht nötig, da die Heißvulkanisation hier nicht so schwierig ist, doch muß auch hierbei vorsichtig gearbeitet werden, um den Farbstoff nicht zu zerstören. [illegible] zersetzt sich Anilingelb schnell, nimmt eine graugrüne Farbe an, so daß die schützende Wirkung illusorisch wird, während mit Chromgelb gefärbte Ballonhüllen sich selbst bei starker Sonnenbestrahlung mehrere Monate lang gut halten. Es ist deshalb bedauerlich, daß immer weniger mit Chromgelb gefärbte Stoffe verwendet werden, obgleich diese Farbe hervorragend lichtecht, witterungsbeständig und leuchtend gelb ist. Selbst Frankreich ist in letzter Zeit davon abgekommen, wahrscheinlich auf Veranlassung der Gummifabriken, resp. Färbereien. In der Färberei ist es schwierig, große Partien Stoffe mit Chromgelb gleichmäßig zu nuancieren und den Gummifabriken ist das Arbeiten mit chromgelb gefärbten Stoffen unangenehm, da sehr viel Sorgfalt darauf verwendet werden muß, und teilweise auch die Fabrikanten über die Behandlung dieser Farbe in Unkenntnis sind.

(Fortsetzung folgt.)

Aus der Praxis der Kunstseidenindustrie.

Von H. Jürgen-Freiburg i. B.

Die Plauener Kunstseidefabrik hat, nachdem eine Besserung auf dem Spiritusmarkte eingetreten ist, ihren Betrieb, den sie kurz nach ihrer Eröffnung aus Anlaß der hohen Spirituspreise einstellte, wieder aufgenommen, und hofft nun, konkurrenzfähig zu sein. Der Kenner der Verhältnisse konnte bei der Einstellung nichts Ueberraschendes finden, da ein derartiges Resultat der neugegründeten Fabrik schon während der Bauzeit hätte vorausgesagt werden können. Die Hoffnungen aber, welche die interessierten Kreise auf die Besserung der Spirituspreise setzten, dürften sich bald als trügerisch erweisen; selbst wenn die Alkoholpreise um ein beträchtliches sinken würden, wird die Chardonnetseide in Deutschland wegen ihrer hohen Herstellungskosten kaum marktfähig bleiben. So gehen ja die übrigen deutschen Fabriken, aber auch die französischen, welche bisher nach dem Nitrozelluloseverfahren arbeiteten, allmählich dazu über, das modernste und billigste Verfahren, das Viskoseverfahren einzuführen, was um so leichter ist, als sich eine Chardonnetseidefabrik sehr leicht für das Viskoseverfahren umbauen und verändern läßt. Zu diesem Zwecke baut man das Nitrierhaus zum Mercerisierhaus um. Im Waschhaus installiert man Zerfaserer und Aufbewahrungsraum für die Alkalizellulose, die Gelatinierräume lassen sich zu Xanthogenaträumen umbauen, aus den Entlüftungskesseln macht man Reifkessel für die Viskose, nachdem man ihnen ihre innere Bleiverschalung herausgerissen hat. Nur die Spinnmaschinen machen einige Schwierigkeiten beim Umbau. Die erwähnten Fabriken verfügen über eine langjährige Betriebserfahrung auf dem Gebiete der Nitrozellulose-Kunstseidenfabrikation und gehen wohl nur deshalb zu so einschneidenden Maßregeln, wie es die Einführung eines anderen Verfahrens bedeutet, über, weil sie alle möglichen Methoden zur Verbilligung ihrer Herstellungsweise durchprobiert haben und von der Aussichtslosigkeit eines wirtschaftlichen Kampfes gegen die übrigen Verfahren überzeugt sind. Es sei nur hingewiesen auf die Vereinigten Kunstseidefabriken zu Frankfurt, welche sich in jüngster Zeit mit der Elberfelder Glanzstofffabrik gütlich geeinigt haben zwecks Ausnützung des Viskoseverfahrens. Es soll nicht bestritten werden, daß die heutige Nitroseide in qualitativer Hinsicht einen sehr hohen Stand erreicht hat, der höhere Preis gegenüber der Kupferseide spielt nur eine sekundäre Rolle, da letztere wegen ihres etwas glasigen Glanzes zu manchen Zwecken nicht gut geeignet ist. Nachdem es aber gelungen ist, die Viskoseseide, welche ihres matten, seidigen Glanzes wegen sehr gut verwendbar ist, zu viel billigeren Preisen in guter Qualität herzustellen, ist der Chardonnetseide der gewaltige Konkurrent entstanden, dem sie auf die Dauer unterliegen muß.

Es ist nicht uninteressant, zu verfolgen, wie das Chardonnetverfahren gekämpft hat, um sich durch alle möglichen Verbilligungen in der Herstellung seinen Platz zu sichern. Bekanntlich wird die Chardonnetseide durch Verspinnen von Kollodium hergestellt. Kollodium ist eine Lösung von Kollodiumwolle in Aetheralkohol, Methylalkohol u. dgl. Kollodiumwolle erhält man durch Nitrieren von Baumwolle in Form von Linters, Kämmlingen u. dgl. Die Nitrierrezepte wurden von den einzelnen Fabriken geheim gehalten, unterscheiden sich aber nur wenig voneinander. Die Zusammensetzung der Säure ist abhängig von der Nitriertemperatur sowie von dem Endprodukte, das man zu erhalten wünscht. Man nitriert gewöhnlich bei 40—50 Grad; je niedriger die Temperatur der Nitriersäure ist, je länger dauert die Nitrierung. Während man bei 40 Grad etwa 2 Stunden nitrieren muß, verringert sich die Nitrierdauer bei einer Nitriertemperatur von 48—50 Grad auf 1/2 Stunde. Mit höherer Temperatur muß der Gehalt an Salpetersäure etwas steigen. In den meisten Fabriken nitriert man bei einer Temperatur von 50 Grad, und zwar so, daß man die Nitriersäure etwa 45 Grad vorwärmt. Durch den Nitriervorgang selbst steigt die Temperatur auf ca. 48—50 Grad. Wird die Temperatur zu niedrig, so entstehen schwer lösliche oder sehr dickflüssige Nitrozellulosen, die bei der weiteren Verarbeitung den Betriebsleiter zu gerader Verzweiflung bringen können, da man ein Kollodium von trüber, faseriger Beschaffenheit erhält, das man durch verstärkten Zusatz von Aether nicht immer aufhellen kann und das beim Filtrieren die größten Schwierigkeiten machen kann, weil man einerseits bei gesteigerter Viskosität mit höherem Druck filtrieren, andererseits alle Augenblicke neue Filtriertücher einziehen muß. Die Gesamtnitrierung dauert gewöhnlich ca. 1/2 Stunde. Die Zusammensetzung der Säure ist im Durchschnitt folgende: 1 Teil Wasser, 1,65 Teil Salpetersäure, 3,25 Teile Schwefelsäure. Sie kann natürlich nicht immer absolut konstant gehalten werden, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht, die die prozentuale Zusammensetzung der Nitriersäure einer Kunstseidefabrik im Laufe einer Arbeitswoche angibt:

	%	%	%	%	%	%
H_2SO_4	62,30	53,61	61,90	62,25	55,10	62,30
HNO_3	19,98	27,52	20,70	19,88	28,74	20,13
HNO_2	2,88	2,95	2,70	3,06	2,25	2,70
H_2O	14,67	16,80	16,57	16,16	14,88	14,90

Die Abfallsäure, welche sich nach beendeter Nitrierung ergibt, hat etwa folgende Zusammensetzung:

	%	%	%	%	%	%
H_2SO_4	18,5	64,80	68,20	66,10	65,47	64,9
HNO_3	64,06	24,81	24,56	14,10	23,23	23,06
HNO_2	4,02	0,80	3,53	3,84	4,23	3,10
H_2O	12,68	10,87	16,59	17,16	16,86	16,92

Bei der Schießwollfabrikation ist es oft unmöglich, die Abfallsäure weiter zu verwenden, da sie sich zu stark mit Wasser oder HNO_2 angereichert hat. In einem gut geleiteten Nitrierbetriebe für die Kunstseidenfabrikation tritt aber dieser Fall nie ein, da die zunehmende Verdünnung der Abfallsäure reguliert wird durch Zusatz von frischer, konz. Säure an Stelle der Säure, welche durch Ausschleudern der Nitrozellulose nicht entfernt werden kann und später ausgewaschen werden muß.

Die gebrauchte Säure wird in Vorratsbehälter zurückgeleitet und bei Neuansetzung einer Mischsäure wieder verwandt, indem sie, wie bereits bemerkt, durch Zusatz von neuer, noch nicht gebrauchter Säure wieder auf die ursprüngliche Zusammensetzung gebracht wird. Dieser Zusatz beträgt im Durchschnitt so viel, als an Säure später ins Waschwasser geht, so daß das vorhandene Mischsäurequantum durchgehends konstant bleibt.

Natürlich muß bei jeder Nitrierung bezw. Herstellung der Mischsäure diese analytisch auf ihre einzelnen Prozente bestimmt werden, denn nur so ist vor unliebsamen Ueberraschungen einigermaßen gesichert ist. Auf Grund der durch die Analyse gegebenen Daten werden dann die einzelnen Faktoren an Hand der Erfahrung etwas modifiziert, da die angegebenen Zahlen nur als Verhältniszahlen aufgefaßt werden können, die je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und je nach dem mehr oder weniger Linters bezw. Abfallsäure beim Nitrieren verwandt wird, entsprechend variiert werden. Unter der Berücksichtigung, daß eine Nitrozellulose nie ein einheitliches chemisches Produkt darstellt, sondern sich aus einer Reihe verschiedener Nitrierungsstufen zusammensetzen, geht stets dem Nitrierbetriebe im großen eine entsprechende Probe im Laboratorium oder mit kleiner Charge voran, damit die Bedingungen, unter denen das gewünschte Produkt erhalten wird, um so sicherer festgestellt werden können.

Nitriert wird in den Kunstseidefabriken nur selten in Zentrifugen, sondern fast durchgehends in Ton- oder Eisentöpfen. Nitrierzentrifugen werden mit ca. 105 kg Mischsäure beschickt und hierin allmählich $2^1/_2$ kg gebleichte und getrocknete Baumwolle mit ca. 1 % Wassergehalt eingetragen und mit einer Aluminiumgabel umgerührt. Hierbei dürfen keine braunen Dämpfe entstehen; zeigen sich solche, so muß energisch gerührt werden. Die Nitrierzentrifugen haben den Nachteil, daß sie im Laufe der Zeit ziemlich stark angegriffen werden, denn eben auch ist die Beschickung etwas groß und fällt der Schaden bei der Verbrennung, das heißt bei einer plötzlichen Zersetzung der Baumwolle unter starker Bildung von salpetrigen Dämpfen, was gar nicht so selten vorkommt, zu sehr ins Gewicht.

Wie bereits erwähnt, arbeiten die Kunstseidefabriken fast alle mit Ton- oder eisernen, einmauerigen Gefäßen. Die Gefäße stehen entweder alle unter einem gemeinsamen Abzuge, oder jedes hat für sich einen Abzug. Ersteres ist aus Zweckmäßigkeitsgründen vorzuziehen. Am praktischsten ist es, wenn man die Nitriergefäße an der Peripherie einer Drehscheibe von mehreren Metern Durchmesser anordnet. Die Drehscheibe, aus Eisen bestehend, ist durch einen feststehenden Holzkasten, der mit einer zum Exhaustor führenden Abzugsleitung versehen ist und an eine Fliegenglocke, die über einen Teller gestülpt ist, erinnert, allseitig umschlossen. In einer Seitenwandung sind eine oder mehrere Türen angebracht, gerade groß genug, um einen Topf zu füllen; ist der Topf beschickt, so wird die Scheibe weiter gedreht und der nächste gelangt an die Reihe. Man wählt die Anzahl der Töpfe so, daß wenn der letzte Topf gefüllt ist, der Inhalt des ersten unterdessen fertig nitriert ist und entleert werden kann, hierdurch ist eine kontinuierliche Arbeit gewährleistet. Ferner gelangen die Arbeiter nur wenig mit nitrosen Dämpfen in Berührung. Letztere, auch ein Schmelzen der Nitrierung, sind möglichst zu vermeiden, teurer sind ein in der Salpetersäure immer enthaltenen steigt der Gehalt über 3 %, so hat man im Spinnsaal Schwierigkeiten, da die Fäden leicht ein opakes, milchiges und glanzloses Aussehen erhalten.

Während die Kunstseidefabriken früher nur gute, langfaserige Wolle verwandten, mußten sie allmählich dazu übergehen, auch die Herstellungskosten ihrer Nitrozellulose zu verbilligen. Abgesehen von der auf das äußerste durchgeführten Arbeitsteilung und Kontinuität in der Arbeit mußten deshalb auch die Rohmaterialkosten verbilligt werden. Zu diesem Zwecke ging man zu der Nitrierung von Linters und Kämmlingen über. Die Mischsäure zu verbilligen wurde nur dann gehen, wenn man mit der Nitriertemperatur heruntergingе; die Folge davon wäre aber eine längere Nitrierdauer und demnach eine verminderte Produktivität der Einrichtung, weiterhin eine schlechtere Löslichkeit der Nitrozellulose und außerdem eine gesteigerte Viskosität des Kollodiums, welches wiederum die Verwendung eines höheren Druckes beim Filtrieren und Verspinnen zur Folge hatte; hierdurch wurde aber das Gegenteil vom Sparen erreicht. Geht man mit der Temperatur zu hoch, so erzielt man zwar eine kurze Nitrierdauer und ein leichtlösliches, dünnflüssiges Kollodium, mußte aber andererseits den schwerwiegenden Umstand mit in den Kauf nehmen, daß abgesehen von dem etwas vermehrten Verbrauch an Salpetersäure die Ausbeute an Nitrozellulose beträchtlich fiel, da bei erhöhter Temperatur sich in bedeutend größerer Menge Baumwolle unter Bildung von Xyloidinen auflöst, wobei der Gehalt an Untersalpetersäure ebenfalls anwächst und die Abfallsäure stark verunreinigt wird.

Deshalb bleibt man bei der Nitrierung am besten auf dem Mittelwege und überschreitet die Temperatur von 30 Grad auf keinen Fall. Den Fabriken kostet heute die Nitrozellulose etwa 3 Mark per Kilogramm und sind diese Herstellungskosten nicht mehr zu verringern. In Betracht zu ziehen ist hierbei die notwendige starke Amortisation des ganzen Nitrierhauses. Wer einmal gesehen hat, wie das stärkste Holz trotz allen sogenannten säurefesten Anstrichen in kurzer Zeit zu einer faserigen, weichen, gelblichen, mit der Hand abbröckelbaren Masse wird, wie sich alle Eisenteile wie Dampfrohre u. dergl. mit dickem, einfressendem Roste überziehen, wird verstehen, daß die Lebensdauer eines Nitrierhauses bezw. seiner inneren Einrichtung nur eine kurze sein kann und daß viele und kostspielige Reparaturen ständig notwendig sind.

Im weiteren Verlauf der Fabrikation wird die frisch nitrierte Wolle auf einer Rutschbahn möglichst schnell in eine Aluminiumzentrifuge befördert, ausgeschleudert und im Holländer gewaschen. Letztere waren früher aus Holz. In neuerer Zeit werden gemauerte Holländer verwandt, deren Wände mit glasierten Tonkacheln verkleidet sind; diese sind natürlich viel haltbarer, als die Holzholländer. Ist die Wolle ausgewaschen, so wird sie gekocht und geschieht dieses am zweckmäßigsten in hölzernen Bottichen, die mit Doppelboden und Dampfschlange versehen sind. Die eisernen Kochgefäße, wie sie vielfach gebraucht werden, sind hierzu nicht nötig und vermehren nur die Amortisationskosten. Hat man in eisernen Töpfen nitriert, so muß die Wolle, um jede Spur von Eisen, das den Faden gelblich färben würde, zu entfernen, noch mit stark verdünnter Salzsäure behandelt werden. Die Salzsäure läßt sich verhältnismäßig gut mit reinem Wasser auswaschen. Die nasse Wolle wird bis auf 30 % Wasser gehalt abgeschleudert und, sofern das Naßspinnverfahren angewandt wird, im Trockenhause bei 30 bis 40 Grad getrocknet. Die Heizung darf nur durch warmes Wasser erfolgen und bestehen strenge polizeiliche Vorschriften für die Einrichtung des Trockenhauses, welches isoliert und ziemlich weit von der Arbeitsstätte entfernt sein muß. Dieses bedingt wieder einen Zeitaufwand zu Transportkosten und vermehrt den Grunderwerb.

Die Auflösung der Wolle geschieht in eisernen, mit Bronze ausgekleideten Trommeln, die in Drehung versetzt werden und pro Charge etwa 12 Stunden langsam rotieren, bis eine vollständige homogene Lösung entstanden ist. Das fertiggestellte Kollodium darf nur noch mit Bronze, Kupfer oder stark verzinnten Eisenteilen in Berührung kommen, da Kollodium auf Eisen lösend wirkt und ein etwaiger Eisengehalt außerordentlich schädlich für das Endprodukt, den fertigen Faden ist.

Das Kollodium wird aus den Lösegefäßen durch Druckluft in eiserne, mit einer Bronze- oder Kupferverschalung ausgekleidete Aufbewahrungsgefäße gedrückt, in denen es zur Entlüftung mehrere Tage sich selbst überlassen bleibt. Natürlich kann man die Entlüftung durch Vakuum nicht beschleunigen, da hierbei durch den Aether- und Alkoholverlust sehr bald ein Dickwerden und Gelatinieren eintreten würde. Entlüftet man überhaupt nicht, oder nur zu kurze Zeit, so macht sich dieses bald im Spinnsaal bemerkbar. Es treten ständig Fadenbrüche auf, da die im Kollodium vorhandenen Luftbläschen beim Passieren der Düsenöffnungen den Faden unterbrechen.

Vor und während dem Entlüften wird das Kollodium 3—4 mal filtriert. Die Filtereinrichtungen sind verschieden und richten sich nach dem Druck, mit dem filtriert werden muß. Beim Naßspinnverfahren gebraucht man gewöhnliche Filterpressen, deren Platten aber nicht aus Eisen, sondern aus Bronze bestehen. Filtriert wird durch Flanell und Seidengaze. Die Kosten für das Filtermaterial machen im Laufe eines Jahres bemerkenswerte Summen aus. Es kommt dies daher, weil die Filtertücher, wenn sie einmal gebraucht sind, nicht mehr gereinigt werden können. Ich habe nach allen möglichen Verwendungszwecken für gebrauchte Filtertücher gesucht, ohne einen besseren zu finden, als sie unter dem Kessel zu verbrennen. Eine Reinigung würde je mehr an Alkohol und Aether kosten, als das Material wert ist. Also auch hierbei ist das Chardonnetverfahren im Nachteil, da man bei der Kupferseide die Filternetze durch Abbrennen und bei der Viskoseseide die Filtertücher durch einfaches Auswaschen reinigt.

Die Viskosität des Kollodiums muß regelmäßig gemessen werden. Als **Viskosimeter** braucht man die bekannte von **Cochius** angegebene Einrichtung, wonach die Viskosität durch die Zeit bestimmt wird, welche eine Luftperle von bestimmten Abmessungen braucht, um in einer Kollodiumsäule von bestimmter Höhe aufzusteigen. Eine Angabe über die Größe der nötigen Viskosität zu machen, ist natürlich unmöglich, da diese von der Art der Nitrierung sowie noch von einigen anderen Umständen abhängt, und fast jede Fabrik andere Anforderungen an die Höhe der Viskosität stellt. Gewünscht wird natürlich eine möglichst niedrige Viskosität, da hierdurch der Filtrier- und Spinndruck niedriger wird.

Abgesehen von der rationellen Arbeitsweise und möglichst sparsamen Verbrauch an Mischsäure bei weitgehender Regenerierung derselben könnte man die Hebel zur Verbilligung der Herstellung von **Chardonnetseide** am besten beim **Lösungsprozesse** ansetzen. Schon **Chardonnet** suchte zu sparen, indem er die Alkohol- und Aetherdämpfe, welche beim Spinnprozeß entstehen, durch konzentrierte Pottaschelösung und Schwefelsäure zu absorbieren suchte, ein Verfahren, das sich aber in der Folge nur wenig bewährte. **Chardonnet** bildete den Faden zuerst durch Einspritzen von Kollodium in Wasser, dann ließ er ihn nach Verwendung von hochkonzentrierten Lösungen, die zum Spinnen einen Druck von 50 und mehr Atmosphären benötigten, an der Luft erstarren. Bis heute ist es nicht entschieden worden, welches Verfahren das beste ist, das sogenannte **Naß-** oder **Trockenspinnverfahren**. Die in letzter Zeit errichteten Fabriken haben nur das **Naßspinnverfahren** angewandt. Beide Verfahren haben etwas für sich, aber auch gegen sich. Das **Trockenspinnverfahren** ergibt eine sehr gute Seide und braucht, da feuchte Wolle angewendt wird, kein Trockenhaus, ferner, da die Lösung viel konzentrierter ist, weniger Lösungsmittel, ist in der Apparatur der Spinnmaschine viel einfacher und gestattet eine bedeutend größere Abzugsgeschwindigkeit des Fadens, ergibt demnach also eine relativ größere Produktion, es ist lange nicht so feuergefährlich wie das Naßspinnverfahren, da das Trocknen, wie erwähnt, überflüssig ist. Die Nachteile des Druckspinnverfahrens fallen aber auch stark ins Gewicht, so ist es sehr schwer, die Lösungsmittel, welche beim Erstarren des Fadens an der Luft sich verflüchtigen, wieder zu gewinnen. Es gibt hierüber eine Unmenge von Patenten, doch glaube ich kaum, daß auch nur ein einziges völlig zufriedenstellend arbeiten wird. Das Trockenspinnverfahren bedarf außerordentlich starker Apparaturen, da die dickflüssige ca. 20%ige Nitrozellulose enthaltende Spinnmasse mit einem Druck bis zu 50 Atmosphären filtriert und versponnen werden muß. Letzterer Uebelstand, die Anwendung eines hohen Druckes, fällt beim Naßspinnverfahren vollständig weg. Die bedeutend dünnere ca. 6—8%ige Nitrozellulose enthaltende Flüssigkeit benötigt zur Verarbeitung nur einen Druck von einigen Atmosphären. Da der Faden durch Einspritzen in Wasser gebildet wird, können die Lösungsmittel so angewandt werden, daß sie im Wasser durchgehends löslich sind, so daß sie aus dem Fällwasser später abdestilliert werden können. Das Spinnen an sich geht beim Naßspinnverfahren bedeutend langsamer vor sich.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Kenntnis der Azetylzellulose.

Von Prof. Dr. A. Herzog.

[Mit 9 Originalmikrophotogrammen und 1 Diagramm.]

Gelegentlich verschiedener Untersuchungen über die Eigenschaften von Kunstseide aus Azetylzellulose machte ich in einem Falle die Beobachtung, daß die Doppelbrechung von in Canadabalsam eingebetteten Fasern im Verlaufe der Zeit erhebliche Aenderungen erfährt, die sowohl in der allgemeinen Lage der wirksamen Elastizitätsellipse als auch in deren Exzentrizität zum Ausdruck kommen (Höhe und Charakter der auftretenden Interferenzfarben). Leider führten alle Versuche, die auf eine Wiederholung dieser Beobachtung abzielten, zu keinem positiven Ergebnis, erst als ich grobe Fäden aus Azetylzellulose (Roßhaarersatzstoffe) in den Kreis meiner Untersuchungen zog, gelang es mir, die erwähnte Erscheinung wiederum, und zwar in besonders ausgeprägtem Maße zu beobachten. Im Verlaufe der Arbeiten konnte ich auch eine namhafte Aenderung in der Struktur der längere Zeit aufbewahrten Azetylzellulosefäden feststellen, die höchst wahrscheinlich auf chemische Zersetzungen während der Lagerung zurückzuführen sein dürften. In Verfolg der schon früher begonnenen Arbeiten über die Eigenschaften von Roßhaarersatzstoffen[1]) studierte ich auch das optische Verhalten von Azetylzellulosefäden bei der Dehnung und Erwärmung und schließlich den Einfluß trockener und feuchter Hitze auf die Festigkeitseigentümlichkeiten dieser Fasern. Es sei mir nun gestattet, an dieser Stelle über die erzielten Versuchsergebnisse zu berichten.

I. Aenderungen im optischen Verhalten und in der mikroskopischen Struktur.

Wie bekannt, zeigen Fäden aus Azetylzellulose nur eine schwache Doppelbrechung, die sich im Polarisationsmikroskop, je nach der optischen Dicke des untersuchten Objektes, im Auftreten niedriger Polarisationsfarben (I. Ordnung) zu erkennen gibt. Mit einem Gipsplättchen Rot I läßt sich leicht feststellen, daß der Charakter der Interferenzfarben erheblich von dem aller anderen Kunstseiden und Roßhaarersatzstoffe abweicht. Unter + 45° werden nämlich bei nicht zu altem Material Subtraktionsfarben, unter — 45° Additionsfarben beobachtet. Der durchaus subtraktive Charakter der Azetylzellulose in der + 45° Stellung geht auch aus den beigegebenen Angaben der nachfolgenden Tabelle I deutlich hervor. Im Verlaufe der Zeit erfährt jedoch der Faden insofern Aenderungen seiner optischen Eigenschaften, als die ursprünglich quer gestellte Elastizitätsellipse in eine zur Fadenlängsrichtung parallele Lage übergeht. In diesem veränderten Zustande stimmt sodann die Azetylzellulose bezüglich des Charakters der auftretenden Interferenzfarben mit den übrigen zur Zeit bekannten Zellulosederivaten überein. Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden nicht alle Teile der Faser gleichmäßig verändert, sondern es sind es die Kernteile, die von den Aenderungen am meisten betroffen werden. Ich stellte meine Untersuchungen an 32 verschiedenen Fadenproben an, gebe jedoch in der Tabelle mit Rücksicht auf die bequemere Uebersicht lediglich jene Daten wieder, die sich auf die gleichen Proben beziehen, die ich in der eingangs zitierten Arbeit behandelt habe. Im übrigen zeigten die anderen Proben das gleiche Verhalten, so daß von besonderen Einzelangaben abgesehen werden kann.

[1]) Kunststoffe, Jahrg. 1.

Tabelle I.

Probe[1])	Charakter der Interferenzfarben: ursprünglich			nach 2jähriger Aufbewahrung in Can.-Balsam		
	R	M	K	R	M	K
	(Orientierung des Fadens: + 45°)					
1	S	S	S	+A	A	A
2	S	S	S	A	A	A
4	S	S	—S	+neutr.	A	A
5	S	S	S	S	+neutr.	(sehr stark zersetzt, viel Längsrisse u. Flecken)
6	S	S	—S	S	S	S (stellenweise A (Flecken))
7	S	S	—S	—S	+A	+A
8	S	S	—S	A	A	A
10	—S	—S	—S	S	—S	—S (nahezu neutral)
11	S	S	S	—S	S	S

Es bedeuten:
A = Addition,
S = Subtraktion,
— = sehr schwach,
+ = sehr stark,
R = Randteil des Fadens,
K = Kernteil (Mitte) des Fadens,
M = Zwischen Rand und Mitte gelegener Teil des Fadens.

Nach entsprechend langer Aufbewahrung in Canadabalsam, ja selbst in Luft, können auch auffallende Veränderungen des Lichtbrechungsvermögens und der inneren Struktur der Fäden mikroskopisch festgestellt werden. Im Innern der Fäden fallen kugelig oder eiförmig gestaltete Partien von höherem Lichtbrechungsvermögen auf, die im Verlaufe der Zeit an Größe zunehmen und schließlich untereinander verschmelzen (Fig. 1 und 2). Die ursprünglichen Grenzen

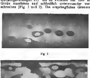


Fig. 1

Fig. 2.

sind jedoch nur mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes noch immer deutlich zu erkennen. Letzteres leistet überhaupt bei der Sichtbarmachung der in Zersetzung begriffenen Stellen die wertvollsten Dienste; im gewöhnlichen Lichte sind die Unterschiede im Lichtbrechungsvermögen un-

[1]) Die Bezeichnung der Proben ist die gleiche wie in der Arbeit des Autors: Zur Kenntnis der Eigenschaften einiger Roßhaarersatzstoffe. Kunststoffe 1. Jahrg., 1911.

gleich schlichter und nur bei sorgfältigster Einstellung und Anwendung tunlichst enghegrenzter Beleuchtungskegel wahrzunehmen. Die optischen Veränderungen, die die Fäden nach und nach erfahren, sind so groß, daß in vielen Fällen nur die Randteile ihre ursprüngliche Beschaffenheit beibehalten. Schließlich werden aber auch diese vollständig umgewandelt (Fig. 3, 4 u. 5). Der Übergang zwischen veränderten und nicht veränderten Stellen ist, wie die Prüfung im Polarisationsmikroskop lehrt, ein sehr unscharfer. Sehr häufig ragen die veränderten Teile mit zahlreichen Ausbuchtungen in den äußeren Fasermantel hinein (Fig. 4 und 5). Bei

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

der Untersuchung im vollen Abblenden Beleuchtungskegel läßt sich noch feststellen, daß mit der Änderung des Lichtbrechungsvermögens eine gelbliche bis bräunliche Verfärbung des Fadens Hand in Hand geht.

Ausnahmsweise lassen einzelne Fäden nicht nur in entsprechenden Zwischenstellungen, sondern auch in den beiden Orthogonalstellungen Interferenzfarben erkennen. So beobachtete ich in einem Falle nach Einschaltung eines unter + 45° orientierten Gipsplättchens Rot I folgende Farben:

0° ..... Indigo II (Addition)
90° ..... Orange I (Subtraktion).

Das angegebene Verhalten beschränkte sich jedoch, wie besonders auf Längsschnitten festgestellt werden konnte, auf eine zwischen Rand und Kern gelegene mittlere Fadenzone. Rand und Kern blieben in den Orthogonalstellungen neutral, d. h. sie gaben unter Verwendung eines verzögernden Gipsplättchens den roten Gipsgrund unverändert wieder. Dieses Verhalten spricht für einen tangential schiefen Verlauf der wirksamen Elastizitätsellipse in den zwischen Kern und Mantel gelegenen Fadenteilen.

Die angegebenen optischen Unterschiede, welche verschiedene Stellen des Azetatfadens in der Längsansicht aufweisen, ergaben sich in einzelnen Fällen auch auf Querschnitten bemerkbar. So beobachtete ich, um einen speziellen Fall anzuführen, bei Nr. 3 der Tabelle I eine zentrale und zwei ringförmige, durch je eine neutrale Schichte getrennte Zonen, die nach Einschaltung eines Gipsplättchens Rot I folgendes Verhalten zeigten:

Teil des Querschnittes	In den Quadranten I und III (+ 45°)	In den Quadranten II und IV (— 45°)
Zentrum	Orange I (Subtr.)	Indigo II (Addit.)
1. Ringzone	Rot I (Neutral)	Rot I (Neutral)
2. „	Indigo II (Addit.)	Orange I (Subtr.)
3. „	Rot I (Neutral)	Rot I (Neutral)
4. „ (äußere Begrenzung)	Orange I (Subtr.)	Indigo II (Addit.)

Die den Schwingungsrichtungen des Nicols entsprechenden Kreuzbalken des Fadenquerschnittes gaben ebenso wie die neutralen Ringzonen, den roten Gipsgrund unverändert wieder. Vgl. auch Fig. 6, der allerdings der charakteristischen Farben entbehrt. Aus den genannten Angaben geht hervor, daß die wirksame Elastizitätsellipse in den angeführten Zonen eine verschiedene Orientierung aufweist. Im zentralen Teil ist ihre Längsachse tangential, im mittleren Ring radial und im Mantel wiederum tangential gelagert.

In vielen Fällen konnte beobachtet werden, daß die eben erwähnten kegeligen Gebilde im Innern der Fäden durch einen Riß in zwei, annähernd gleich große Teile zerfallen; nicht selten zerklüften sie auch in zahlreiche Teile. Die Zerklüftung geht, wie sich besonders gut an Canadabalsampräparaten feststellen ließ, in einer zur Fadenachse parallelen Richtung vor sich. Vergl. Phot. 7 und 8. Manchmal wird die Faser durch einen einzigen Riß der Länge nach in 2 Teile gespalten. Fig. 9.

Mit Rücksicht auf die großen Unterschiede, welche das von mir geprüften Azetylcellulosefäden durchweg gleich gezeigt haben, nehme ich an, daß für die Veränderungen folgende Umstände maßgebend sind:

1. Die Art des Veresterungsvorganges bei der Herstellung der Azetylcellulose;
2. der Spinnprozeß und insbesondere die Natur und Einwirkungsdauer des angewandten Fällungsbades;
3. der Haspel- und Trockenvorgang;
4. die Einwirkung verschiedener, aus dem Fällungsbade stammenden, also unvollständig entfernten Substanzen auf den fertig gebildeten Faden;
5. die Natur des Einschlußmediums (Canadabalsam, Wasser, Luft etc.);
6. spontane chemische Zersetzungen des Azetylcelluloseesters.

Da die Veränderungen, die der Azetatfaden im Verlaufe der Zeit erleidet, stets auch von namhaften Schwächungen der Festigkeit begleitet sind, liegt es sicherlich im wohlverstandenen Interesse aller Erzeuger von Azetatfäden und Films, den angegebenen vermeintlichen Ursachen weiter nachzugehen. Bei den großen Vorzügen der Azetylcellulose gegenüber anderen Rohstoffen der Kunstfädenindustrie wäre dies nur mit Freuden zu begrüßen!

(Fortsetzung folgt.)

Neue Anwendungsgebiete des Cellons.*)

Von Dr. A. Rost.

Wer die Geschichte der Kunststoffe, das heißt derjenigen Erzeugnisse der Technik, mit deren Hilfe es gelungen ist, Naturprodukte auf künstlichem, meist rein chemischem Weg nachzuahmen, verfolgt, der wird ganz allgemein die Bemerkung machen, daß diese Entwicklung in ganz anderen Bahnen verlaufen ist, als man bei Beginn der betreffenden Fabrikation angenommen hatte. Die prächtigen glänzenden, in allen Farben des Regenbogens schillernden Fäden und Gespinste, mit welchen auf der Weltausstellung zu Paris zum erstenmal Graf Chardonnet den Beweis erbrachte, daß es möglich sei, Baumwolle in Seide zu verwandeln, lösten wohl in jedem Beschauer das Gefühl aus, daß nunmehr die Tage der Seidenraupenkultur ebenso gezählt seien, wie diejenigen des Krapp-Baues, und daß in kurzer Zeit die gläsernen Spinndüsen der Fabriken und nicht wie bisher die Kokons von Lebewesen das Material für all die Seidenkleider, Seidenstoffe, Seidengewebe bilden würden, welche in der heutigen Kulturwelt eine solch bedeutende Rolle spielen. Seitdem ist mehr als ein Dezennium vergangen; neben der Chardonnetseide sind noch mehr Naturseiden ähnliche Kunstseiden, die Glanzstoffe, die Viskoseseide und andere entstanden. Die Produktion der Kunstseide beträgt allein in Deutschland mehr als 10000 kg pro Tag und trotzdem dürfte nicht ein einziges Kleid, nicht ein einziger Schleier aus reiner Kunstseide getragen werden. Das neue Material hat sich trotz seiner Seidenähnlichkeit ganz neue, ganz andere und viel umfangreichere Anwendungsgebiete erobert wie die Naturseide, ohne dieser in ihrem Absatz wesentlichen Abbruch zu tun. Das Beispiel der Kunstseide ist typisch für die anderen Kunstprodukte, ganz gleichgültig welcher Art sie sind, ...

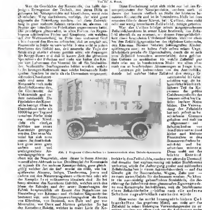


Abb. 1. Eingesetzte Cellonscheiben bei Sommerverdeck einer Daimler-Karosserie.

... wie beispielsweise Alizarin, Indigo, Theobromin, Jonon und ändern mit den Naturerzeugnissen vollkommen oder wie der Kampfer beinahe vollkommen identisch sind. So hat beispielsweise das Kunsthorn Galalith, welches nach den Ideen der Erfinder und der ersten Bestrebungen der Fabrik hauptsächlich als Ersatz des Naturhorns zur Herstellung von Kämmen und ähnlichen Gegenständen bestimmt war, sein Hauptanwendungsgebiet als Ersatz von Elfenbein, von Steinnuß, von Holz und gar von Mineralien, wie Onyx und Marmor gefunden. So hat das Kunstharz Bakelit, welches in erster Linie die Kopale und den Bernstein ersetzen sollte, besonders in der Stock- und Schirmindustrie sowie in der Knopffabrikation Fuß gefaßt, in welchen die Naturharze wohl nur ausnahmsweise Verwendung finden.

Der Grund hierfür liegt vor allem darin, daß diese Ersatzprodukte trotz aller äußeren Aehnlichkeit mit den Naturstoffen immerhin gewisse Unterschiede in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten zeigen, die sie nicht unter allen Umständen als „Ersatz" erscheinen lassen, zum Teil aber gerade Fehler der Naturstoffe aufheben und hierdurch neue Verwendungsmöglichkeiten erschließen.

Diese Erscheinung zeigt sich nicht nur bei den Ersatzpräparaten der Naturprodukte, sondern auch bei denen der bereits vielfach an Stelle der letzteren benutzten Kunststoffe und ist in besonderem Maße bei dem neuesten Gliede dieser Klasse, beim Cellon, dem nicht oder nur wenig brennbaren Zelluloid, zutage getreten.

War das Cellon infolge seines ausgesprochenen Zelluloidcharakters in erster Linie bestimmt, das Zelluloid überall da zu ersetzen, wo dessen Feuergefährlichkeit einen besonderen Uebelstand bildete, also vor allem bei den Zelluloidgegenständen des täglichen Gebrauchs, den Kämmen, Bürsten, Schalen, Schmuckgegenständen, Kinderspielzeugen usw., so haben doch neben seiner Uegefährlichkeit gerade die Eigenschaften, durch die es sich vom Zelluloid besonders unterscheidet, dazu geführt, ihm Gebiete zu erschließen, für welche Zelluloid gar nicht oder nur in beschränktem Maße, vor allem aber auch nur in beschränkten Abmessungen in Frage kam.

Letzteres gilt insbesondere von der Automobilindustrie, bei welcher bisher Zelluloid das einzige Ersatzmaterial für Glasscheiben war, die bekanntlich bei Zusammenstößen einen großen Teil der Gefahrenquelle für den Insassen selbst bei Unfällen leichter Natur bilden. Die Verwendung des Zelluloids hat sich jedoch in bescheidenen Grenzen gehalten und sich im allgemeinen auf Schutzscheiben vor dem Führersitz und auf kleine und kleinste Fensterchen in den Sommerverdecken beschränkt und beschränken müssen. Denn nicht nur die leichte Entzündlichkeit des Zelluloids, sondern vor allem der Umstand, daß dasselbe fast explosionsartig mit heißer Stichflamme verbrennt, würde die Anbringung großer und zahlreicher Zelluloidscheiben in einem Automobilverdeck — und das Gleiche gilt für Bootverdecke, Wagen, Zelte usw. — zu einer steten Gefahr für die Insassen machen. So könnte ein unvorsichtig gehandhabtes Streichholz, die Berührung der Scheibe mit einer glimmenden Zigarre geradezu eine Katastrophe herbeiführen, weil die Stichflamme einer Zelluloidscheibe sofort auch alle anderen Scheiben augenblicklich entzünden würde.

Hier waren die nicht feuergefährlichen Cellonscheiben das gegebene Mittel, um nicht nur das Zelluloid in seiner bisherigen Verwendungsweise zu ersetzen, sondern vor allem auch um die Anbringung vieler und großer Fenster in den Seiten- und Rückteilen der Verdecke (Abb. 1), je diejenige ganzer durchsichtiger Seitenwände und rückgängiger oder aufrollbarer durchsichtiger Regenschutzwände vor und neben dem Führersitz zu gestatten. Ferner ermöglichen die starken Cellonscheiben von $1^1/_2$ u. 2 mm dicke den Ersatz der Fenster aus dünnem leicht zerbrechendem und so häufig zerbrochenem Glase an den Autodroschken und den Personenmobilen. Sehr wesentlich für die letztere Verwendungsart kommt die große Zähigkeit und mechanische Festigkeit des Cellons in Frage, welche selbst bei großen Flächen (die Cellonscheiben werden bis zu 8,10 Quadratmeter Größe

* Cellon wird in ... Gesetzlich ... ... des ... für ... der ... Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff A.-G., Köln a/Rh.

hergestellt, ein Zerbrechen fast vollkommen, eine Beschädigung der Passagiere durch etwaiges Zerbrechen vollkommen ausschließen. Von den Zelluloidfenstern unterscheiden sich diese Cellonscheiben nicht nur durch ihre Ungefährlichkeit, sondern auch durch den Umstand, daß sie Gelbwerden durch den Einfluß des Sonnenlichtes infolge des Fehlens der Nitrogruppen nicht eintritt und daß Cellon wesentlich weicher wie Zelluloid ist, nimmt mehr lederartige Beschaffenheit bei vollkommener Durchsichtigkeit besitzt und sich deshalb mit Leichtigkeit in die Stoffbehnen der Verdecke einnähen, sowie sich zeffnet läßt wie ein Gewebe rollen, falten und biegen läßt.

Bildet Cellon in der Automobilindustrie immerhin nur einen „Ersatz" des in der ersteren bereits gebrauchten Zelluloids, so bedeutet es für die jüngste Industrie, den Flugzeugbau, ein neues Material, welches bis dahin vollkommen gefehlt hatte und für welches weder Zelluloid, noch Glas, noch Gelatine noch irgend ein anderes Produkt in Frage kommen konnte.

Die erste praktische Verwendung im Luftschiffbau fanden die Cellonscheiben — und zwar auf direkte Anordnung des Grafen Zeppelin — als Fenster in den Kabinen der „Zeppeline" und als Wandschutz in den Gondeln derselben (Abb. 2 u. 3). Sowohl als beweglicher durchsichtiger Wiederschutz ist Cellon vor allem in Form der mechanisch sehr widerstandsfähigen Platten von 2 bis 3 mm Stärke für die Lenkballone fast aller Heeresverwaltungen zur allseitigen Aufnahme gekommen zum Teil sogar auch als Baumaterial der Seitenwände, welches vom Innern der Gondeln einen freien Ausblick nach Außen und unten gestattete und den Vorzug besitzt, wesentlich leichter zu sein wie Aluminium. Aehnlich war auch die Verwendung im Aeroplanbau, in welchem die Cellontafeln als Schutzscheiben für Flieger und Passagiere, vor allem als Fenster der Passagierkabinen angewandt werden, wie an den Rumplertauben und den „Alb" zu Berlin, die Farman-Karosserien (Abb. 4) im Pariser Aerosalon und vor allem die vollkommen geschlossenen Avro-Flugmaschinen (Abb. 5) zeigen. Zuweilen wurden auch die Scheiben unter dem Sitz des Fliegers oder in den Tragflächen selbst angebracht, was sich infolge der Möglichkeit, die biegsamen Cellonplatten einfach in den Stoff einzunähen, leicht ausführen ließ, um so dem Flieger einen freien Blick nach unten ohne Unterbrechung der Tragflächen zu gewähren. Naturgemäß lehlt es nun nicht an Versuchen, die Tragflächen ganz aus Cellon-Transparent herzustellen und zwar wurden dieselben bereits im Jahre 1910 u. a. von Professor Reißner in Aachen angeregt und von verschiedenen Seiten auch von Militärverwaltungen wiederholt. Doch haben diese Versuche zu einem endgültigen Resultat noch nicht geführt und auch nicht führen können, da Cellon wie jedes plastische Material, namentlich von einem leeren Gewebe in seinen Eigenschaften mehr wesentlich verschieden ist.



Abb. 1. Cellon[illegible] im [illegible] des Zeppelin-Luftschiffes „Hansa"

Abb. 3. Cellonscheiben im Passagierraum des Zeppelin-Luftschiffes „Hansa"

In weit höherem Maße wie bei der Verwendung in Form durchsichtiger Scheiben hat sich aber Cellon für den Aeroplanbau als wertvoll erwiesen in Form seiner Lösungen der Cellon-Aeroplanlacke, die auf die Tragflächen der Aeroplane aufgetragen und denselben einen unvergleichlichen Ueberzug erzeugen. Erwiesen sich doch gerade auf diesem Gebiet die vorhandenen für Luftschiffahrtswerke gebräuchlichen Stoffe, die gedichteten Stoffe, die gefirnißten Baumwollstoffe und die gummierten Gewebe als ungenügend, da sie teils nicht die genügende Festigkeit besaßen, teils durch den hohen Luftdruck und die starke Beanspruchung nachgaben und bald Falten und Beulen bildeten, teils durch das Rizinusöl der Motoren, durch Benzin und nicht zum wenigsten durch Witterungseinflüsse stark angegriffen wurden.

Hier fehlte tatsächlich ein Material, welches den neuen Beanspruchungen wie sie der neue Gebrauch mit sich brachte und von deren Erfüllung der Erfolg geradezu abhängig war, gewachsen war und dies neue Material bot sich im Cellonlack. Die mit Cellon überzogenen Stoffe zeigen nämlich eine Widerstandsfähigkeit gegen Einflüsse der verschiedensten Art, wie sie sich wohl bei keinem anderen Dichtungsmittel findet. Sie sind vollkommen wasserdicht und in hohem Grade gasdicht, sie werden weder durch Fette noch Oele, selbst nicht durch das auch das Zelluloid erweichende Rizinusöl, auch nicht durch Terpentin, Benzol, Benzin oder Petroleum, die bekanntlich Gummi stark angreifen, und auch nicht durch Seife beeinflußt, so daß eine leichte Reinigung der Oberfläche stets möglich ist. Vor allem aber bildet sie auf den Tragflächen der Aeroplane eine solch glatte Oberfläche, daß die Luftreibung und damit der Luftwiderstand wesentlich verringert wird, um so mehr, als die Tragflächen durch die verstärkende Cellonschicht an sich schon gespannt und glatt gehalten werden.

Diese hervorragenden Unterschiede vor den bisherigen Imprägnierungsmitteln führten dazu, daß schon im Anfang des Jahres 1911 die führenden Aeroplanfabriken von „Albatros", „Rumpler", „Harlan", „Euler" und andere zur Verwendung der Cellonlacke übergingen, anfangs zaghaft, indem zuerst der altgewohnte gummierte Ballonstoff zum Schutze der Gummierung mit einer Celloschicht

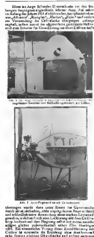


Abb. 4 ... eingebauten Laternen und Beobachtungsfenstern aus Cellon.

Abb. 5 Aero-Flugmaschine mit Cellonfenstern.

überzogen wurde, dann unter Ersatz des Gummistoffes durch einen einfachen, nicht imprägnierten Baumwollstoff und schließlich unter Anwendung eines starken Leinwandgewebes, welches durch eine Lackierung mit dem Cellonlack innen und dem Flugzeug selbst mit einem emailleartigen glatten außerordentlich zähen Film überzogen wird. Ein wesentlicher Vorzug dieser Emaillierung mit Cellon ist einerseits die Erzielung einer spiegelblank sehr festen glatten Oberfläche und andere seits eine gerade für Flugzeuge so wichtige Erhöhung der Zerreißfestigkeit. Diese beruht hauptsächlich darauf, daß die Cellonlösungen infolge ihrer auffallenden Viskosität nur wenig in die Gewebe eindringen und in der Hauptsache vielmehr auf der Oberfläche derselben zu einem zähen zusammenhängenden Film zu einer Art plastischer Emaille eintrocknen. Während bei einer einfachen Appretur, wie beispielsweise mit Stärke, bei welcher eben-

falls die Gewebe gestärkt und gespannt werden, die Zerreißfestigkeit ganz bedeutend abnimmt, so daß ein einmal eingenommenes gestärktes Gewebe mit Leichtigkeit vollkommen durchbrechen ist, tritt bei cellonierten Geweben der gegenteilige Effekt ein, da nicht nur die Maschen miteinander durch ein zähes Medium verbunden werden, sondern durch die Emaillierung tatsächlich eine Doppelschicht von Gewebe und dem an sich schon außerordentlich widerstandsfähigen Cellonfilm entsteht. Während ein Baumwollgewebe durch die Gummierung in Bezug auf seine Zerreißfestigkeit kaum beeinflußt wird, eine Leinölimprägnierung dieselbe aber fast um 10 Proz. herabsetzt, wird sie durch die Cellonierung ganz bedeutend und zwar um fast 50 Proz. gesteigert, wie aus folgenden von dem Flugtechniker Dr. Quittner erhaltenen Messungsresultaten hervorgeht:

Bezeichnung des Stoffes	Richtung des Zugs	Breite der Probe mm	Länge der Probe mm	Belastung bei a. 1 kg	Probe in Breite kg
roh	Kette	50	100	35,5	710
	Schuß	50	100	43,5	870
mit Cellon-Emaillit lackiert	Kette	50	100	53,5	1070
	Schuß	50	100	66,5	1330

Da man durch diese beträchtliche Vergrößerung der Festigkeit in die Lage war, relativ leichte Gewebe zu benützen, da die Cellonierung selbst infolge des geringen spezifischen Gewichtes des Cellons das Gewicht der Tragflächen nur um etwa 20 Gramm pro qm erhöht, da im Gegensatz zu Gummistoff weder Wasser noch Oel aufgesaugt und zurückgehalten werden, da sich durch die glatte und gespannte Oberfläche der Luftwiderstand ganz wesentlich verringert und zwar um annähernd 20 Proz., da ferner die Cellonierung mit Leichtigkeit mit Hilfe eines einfachen Pinsels ausgeführt werden kann und in kürzester Zeit, in 1 bis höchstens 2 Stunden vollkommen trocken ist, da man weiterhin den Celloneschichten jede beliebige Färbung erteilen kann, so ist es zu verstehen, daß diese neue Methode sich in ganz überraschender Weise allgemein eingeführt hat und daß wohl ¾ der Aeroplane in allen Ländern nunmehr mit Cellon-Aeroplanlack oder analogen (nach demselben Grundprinzip und aus denselben Grundstoffe hergestellten) Lacken überzogen werden. Diese werden der emailleartigen Beschaffenheit der Celloneschichte wegen in Deutschland als Cellon-Emaillit bezeichnet und von der Firma Dr. Quittner & Berlin Schöneberg fabrikmäßig hergestellt.

Tatsächlich sind nunmehr alle Weltrekorde des letzten Jahres auf mit cellonierten Lacken emaillierten Apparaten gewonnen worden und daß hierbei die Cellonierung einen nicht unwesentlichen Anteil und insbesondere eine deutliche Wirkung auf die Fluggeschwindigkeit ausgeübt hat, das haben insbesondere die englischen Fachblätter bei der Gewinnung der Michelin-Cup durch Cody und die deutschen fachtechnischen Zeitschriften bei den Siegen Hirths im oberrheinischen Fluge und im Fluge „Wien—Berlin" ausdrücklich anerkannt.

Die Eigentümlichkeit des Cellons, daß es möglich ist, die Eigenschaften der Cellonschichten, ihre Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Agentien und vor allem auch ihre Biegsamkeit und Härte in weiten Grenzen zu ändern, haben es ermöglicht, dem Cellon eine Reihe neuerer Gebiete zu erschließen, deren Aufzählung hier zu weit führen dürfte. Doch geht aus einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung seitens der Generaldirektion der Königlichen Museen in Berlin hervor (Prof. Dr. Rathgen, Zeitschrift für Museumskunde, Januar 1913), welch eigenartigen und unerwarteten Anwendungsgebieten das Cellon bereits jetzt gefunden hat, so daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß Cellon analog den übrigen Kunststoffen mit der Zeit wohl eine größere Bedeutung als neues Material mit neuen besonderen Eigenschaften, wie lediglich als ungefährlicher „Ersatz" des Zelluloids erlangen wird.

Die Entwicklung der Sulfit- und Natron-Zellstoffindustrie.

Von Dr. Arthur Klein (Schluß.)

Die meisten dieser Apparate sind aus der chem. Großindustrie und der Zuckerindustrie ohne prinzipielle Veränderung übernommen worden, ähnlich wie die zum Kaustizieren verwandten Mischer z. B. von Hasenclever und die Kalkschlammfilter von Romagn und Shanks zuerst in der chem. Großindustrie verwendet wurden und dann mit den Zellulosebetrieben entsprechenden Änderungen auch in den Natronzellstoffbetrieben Eingang fanden.

Der erste chemische Fortschritt der Wiedergewinnung war, daß man anstatt Aetznatron zum Ersatz von Natronsalzverlusten aus Soda und Aetzkalk erzeugte kaustische Natronlauge verwandte, der zweite und viel wichtigere Fortschritt war die Verwendung von Glaubersalz zu diesem Zwecke, aus welcher Verwendung sich das heutige Sulfatverfahren als Abart des Natronverfahrens entwickelte. 1867 hat J. B. Blum (amerik. Patent 67941) schon alkalische Sulfide und Kalksulfid, 1871 A. K. Eaton (amerik. Patent 119224) Natriumsulfid zum Aufschließen von Pflanzenstoffen empfohlen. 1882 hat Helbig (D. R. P. 25485) Natriumsulfid zu diesem Zwecke patentiert. C. F. Dahl hat etwa gleichzeitig mit Helbig, dadurch, daß er durch Glaubersalz den Verlust an Natronsalzen bei der Wiedergewinnung ersetzte, die Kochlaugen, die an Natriumsulfid reich sind, aber dabei auch Natriumsulfit enthalten, eigentlich erst in die Industrie praktisch eingeführt und so das Sulfatverfahren begründet.

Stroh hat 1800 Matthias Koops zu weißem Papier probeweise verarbeitet, nach dem amerikanischen Zensus Bureau soll 1845 zu Springfield (Mass.) schon aus Stroh weißes Papier in größeren Mengen erzeugt worden sein, aber erst 1854 hat Charles Mellier ein brauchbares Verfahren erfunden, das noch heute Verwendung findet. 1901 hat W. Schacht sulfidierte alkalische Kochlaugen, E. Nemethy bei Magnesiumbisulfit und Dietz zuerst Aufschließen mit Flußsäuren nachher Kochen mit doppelt schwefligsaurem Kalk empfohlen.

In der Espartofabrikation, die Th. Routledge 1856 einführte, arbeitet man mit unbedeutenden Änderungen nach dem Jahrzehnte alten Verfahren.

Wenn man die Sulfit- und Natronzellstoffindustrien zusammen vergleichen würde, fällt einem das raschere Fortschreiten der Sulfitindustrie auf, während die Natronindustrien bis in die letzten Jahre ziemlich wenig an Ausbreitung gewann. In letzter Zeit kam die Natronindustrie zu größerer Bedeutung durch Einführung des „Kraftstoffes". Daß die Sulfitindustrie so rasch an Bedeutung gewann, ist zum großen Teile auf die besseren Ausbeuten zurückzuführen, denn von ca. 55% Zellulose, die nach Hugo Müller im Holze vorhanden sind, können nach dem Sulfitverfahren 45 bis 48%, nach dem Sulfatverfahren 35–38%, und nach dem Sodaverfahren nur 20–35% gewonnen werden. Von 50–55% Zellulose (Cross und Bevan und H. Müller) im Stroh werden 40–42% gewonnen.

Während also das Sulfitverfahren beim Holz mit etwa 15% Verlust der vorhandenen Zellulose verarbeitet, gehen beim Stroh, wo beim alkalischen Verfahren noch schwächere Laugen verwendet werden als beim Holze, 20% der Zellulose, die im Stroh enthalten ist, verloren und beim Sulfat-Holzzellulose-Kochen gehen 30%, bei der Sodaholzzellstofferzeugung 35% verloren.

Daß schwächere Laugen weniger Zellulose zerstören, beweist außer den Laboratoriumsversuchen das Espartokochen, wo nur 1–2% von ca. 50% Zellulose verloren gehen und daß kürzere Kochzeit in Verbindung mit Verringerung der Alkalität auch höhere Ausbeuten ergeben, zeigt die Kraftstoffabrikation, wo etwa die gleichen Ausbeuten erzielt werden, wie beim Sulfitverfahren.

In der Sulfitfabrikation hat die Empirik sehr viele Erfolge erzielt, der maschinell-technische Teil ist vorzüglich durchgebildet worden, aber der chemische Teil ist von besserer Laugenerzeugung und Fortschritten der Bleicherei abgesehen, wenig entwickelt worden. Die Verbilligung der Erzeugung ist nur durch Massenerzeugung und Verbesserung der Qualität und bessere Wärmeausnützung besonders durch Zwischendampfverwertung möglich geworden.

Erhöhung der Ausbeuten durch Änderung der chemischen Vorgänge, die Verwertung der gelösten Stoffe der Sulfit-Ablaugen sind noch immer nicht gelungen. Die Spiritusgewinnung hat sich dort, wo Steuergesetze sie nicht behindern, nicht die raschen Fortschritte gemacht, die erwartet worden sind, die Verwertung in der Landwirtschaft und Viehzucht, sowie als Gerbextrakt ist auch durchaus noch nicht gesichert. Den Fabriken, die unter Ablaugeschwierigkeiten leiden, ist es deshalb auch nur ein geringer Trost, daß Vogel schon bei 500 facher, Klemm bei 1000 facher gegen die von Mitscherlich geforderten 2000 fache Verdünnung im Vorfluter die Ablaugen als unschädlich bezeichnen.

Beim Natronverfahren sind Ablaugeschwierigkeiten selten. Die Wiedergewinnung der Natronsalze bietet weiter keine besonderen Schwierigkeiten, wenn das Brennmaterial, der zur Wiedergewinnung nötig ist, nicht zu teuer ist. Martin Griffin gibt an, daß er 1894 bei der New York and Pennsylvania Company im Jahresdurchschnitt 87,11% der Natronsalze wiedergewonnen hat, wobei einzelne Monate eine Wiedergewinnung bis 93% hatten. Die Verluste gibt er mit 2–3% beim Waschen, mit 1% bis 1½% beim Kaustizieren und Schlammauswaschen und 2–3% als Schornsteinverluste an. Zufolge der Vervollkommnung der Wiedergewinnungsanlagen und der Einführung des Kraftstoffes ist das Natronverfahren nach längerem Stagnieren wieder bei Neuanlagen häufiger angewendet. Das Natronverfahren hat den Vorzug, daß alle Faserstoffe nach diesem verarbeitet werden können, währenddem beim Sulfitverfahren die stark harzhaltigen und gerbstoffhaltigen Pflanzenstoffe und stark chlorophyllhaltige Stoffe nicht gut verarbeitet werden können. Hingegen ergibt das Sulfitverfahren bessere Ausbeuten und ist Sulfitstoff auch ungebleicht schon weiß, ermöglicht also helle und leuchtende Töne bei den aus Sulfitstoff hergestellten billigen Papieren. Im Gegensatz zu den Sulfitpapieren ist bei den aus Natronstoff hergestellten Papieren durchwegs eine verhältnismäßig bessere Dehnung zu beobachten.

Zur Halbzellstoffgewinnung eignet sich das Natronverfahren auch eher, wie es bei dem Verfahren ersichtlich ist, welches von den Grafen Henckel von Donnersmarck zum Patent angemeldet worden war, während das von E. Bergerhoff patentierte Verfahren bei Verwendung von Sulfitlösung wegen Klebrigkeit des Stoffes große Schwierigkeiten verursacht hat.

Beim Natronverfahren hat man beobachtet, daß bei genügendem NaOH Gehalt, aber zu wenig Na_2CO_3 in der Kochlauge harter dunkler Stoff, der gut bleichfähig ist, gewonnen wird und die Ausbeute eine gute ist. Bei zu viel NaOH und wenig Na_2CO_3 ist eine

geringe Ausbeute beobachtet und auch festgestellt werden, daß nur sehr kurzer, dabei aber trotzdem manchesmal sehr schwer bleichbarer Stoff anfällt.

Beim Sulfatverfahren ist festgestellt worden, daß Sulfide ausschließend wirken. Aus den vorstehend mitgeteilten Tatsachen, die beim reinen Natronverfahren beobachtet werden, ist ersichtlich, daß auch Na_2CO_3 die Aufschließungsprozesse unterstützt, für Na_2SO_4 ist eine gleiche Wirkung beim Sulfatverfahren beobachtet worden und Kinmann hat gezeigt, daß noch andere Natronsalze die aufschließende Wirkung der eigentlichen Reagentien NaOH und Na_2S unterstützen.

Nachdem bei derartigen Lösungen, wobei die Alkalität der Kochlaugen nicht so scharf sein braucht, eine bessere Ausbeute erzielt wird, erscheint es nicht unmöglich, daß auf diesem Wege auch neue Verfahren ausgearbeitet werden können, durch welche eine bessere Ausnützung des Holzes, das ja heute quantitativ der wichtigste Rohstoff ist, aber auch anderer Rohstoffe der Zellstoffabrikation erreicht werden. Bei den bestehenden Verfahren kann ebenfalls angenommen werden, daß Verbesserungen erfolgen werden, sei es durch Anwendung schwächerer alkalischer Laugen oder schwächerer Sulfitlaugen und daß auch eventuell mit geringeren Temperaturen gearbeitet werden wird, wenn die dadurch bedingte Mehrenstellung von Kochern und damit im Zusammenhang die größeren Amortisationen, die aufgebracht werden müssen, ausgeglichen werden durch die bessere Ausnützung des Rohstoffes.

Erzeugung von Halbzellulose, wie sie fabrikationsmäßig schon jetzt nach den Verfahren, die von Heinecke und Bergerhoff zum Patent angemeldet wurden, geschieht, hätte dann eine bedeutende Zukunft, wenn es gelingt, durch Einführung bestehender oder neuer Verfahren eine weiße Halbzellulose zu erzeugen, die bei guter Stoffausbeute nicht Doppelmanipulationen, besondere zweistufigen Kochen erfordert, wie wegen des doppelten Arbeitens und dadurch höheren Brennstoffkosten möglichst vermieden werden muß.

Die Wichtigkeit der möglichst guten Stoffausnützung ist bei den steigenden Rohstoffpreisen von ganz besonderer Wichtigkeit und Fortschritte in dieser Richtung, wenn sie nicht mit erhöhtem oder vermehrtem Chemikalienverbrauch und höheren Brennstoffkosten zusammenhängen, werden für die Entwicklung der gesamten Zellstoffindustrie am ausschlaggebendsten sein.

Referate.

Pesrecka, Verfahren bei der Herstellung gummierter Gewebe (Zentralblatt für Gewerbehygiene).

Die hauptsächlichsten Gesichtspunkte, von welchen aus bei Bau und bei Einrichtung von Streichräumen in Gummiwarenfabriken zu gestalten ist, sind folgende: 1. Ausbildung der Streichräume im Erdgeschoß oder im obersten Stockwerk der Fabrikgebäude. Vorhandensein zweier an entgegengesetzten Seiten befindlicher Ausgänge, deren Türen sich durch leichten Druck gegen den Innenraum öffnen lassen. Freihaltung genügend breiter Verkehrswege in den Arbeitsräumen. Vollständige Trennung der Streichräume von den Mischräumen. Wenn möglich Unterbringung beider Räume in einem freistehenden Gebäude. 2. Wirksame mechanische Absaugung der Benzindämpfe von den Streichmaschinen, unterstützt durch eine kräftige mechanische Gesamtlüftung. Allgemeine Raumentlüftung allein (auch wenn sie mechanisch betrieben wird) ohne örtliche Absaugung der Benzindämpfe genügt nicht. Wenn irgend tunlich Kondensation der Benzindämpfe und Wiedergewinnung des Benzins unter Anwendung der durch die Eigenart von Benzindampf-Luftgemischen im Kondensator bedingten Sicherheitsvorkehrungen. 3. Beseitigung der elektrischen Funkenbildung an den Streichmaschinen durch Anbringung metallener Spitzkämme und ausgiebige Erdung der Streichmaschinen. 4. Aufstellung der für den maschinellen Betrieb in den Streichräumen benötigten Elektromotoren in Nebenräumen. Elektrische Beleuchtung der Streich- und Mischräume. Ausführung der elektrischen Anlagen nach den Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker für explosionsgefährliche Räume, insbesondere Anbringung von Ausschaltern. Sie ersetzen usw. außerhalb der betreffenden Räumlichkeiten. 5. Bereitstellung ausreichender Löscheinrichtungen zum sofortigen Ersticken eines [illegible] auf den Streichmaschinen entstehenden Brandes (Minimax-Apparate, Trockenfeuerlöscher, Behälter mit Sand, Dampfrohr usw.) [illegible] Beschränkung der in den Streichräumen vorhandenen Quantums an Streichmasse auf ein Minimum. Aufbewahrung des Vorrates [illegible] möglichst in ventilierten eisernen Schränken. Unbedingtes Verbot, Streich- und Mischräume mit offenem Feuer oder Licht zu betreten, und Beaufsichtigung der Arbeiter.

Wichtiges über Aetzgummiartikel (Gummizeitg. [illegible] S. 660—661, 1913.) Es wird auf verschiedene Umstände aufmerksam gemacht, die einen vorzeitigen Ruin der Autobereifung herbeiführen können.

Ueber Hartgummikompositionen für zahntechnische Zwecke (Gummizeitg. [illegible] S. 706—707 1913.) Hartgummikompositionen sind im allgemeinen viel schwieriger herzustellen als Weichgummikompositionen, da geringe Differenzen in der Vulkanisationsdauer, geringe Veränderungen in den Zusätzen, geringe Unterschiede im verwendeten Kautschuk schon sehr verschiedenen Hartgummi erzeugen können. Ein besonders schwieriges Kapitel ist die Herstellung von Kompositionen für zahnärztliche Zwecke. Von einem solchen Zahnkautschuk wird eine sehr lange Vulkanisationszeit verlangt. Zahnkautschuk muß eine große Elastizität bei gleichzeitiger Bruchfestigkeit besitzen. Weiter muß eine derartige Mischung sehr innig an die eingesetzten Zähne an Gold- und andere Metalleinlagen anvulkanisieren. Eine wichtige Frage ist auch die Farbe. Es gibt keine einzige Mischung, die nicht beim Vulkanisieren etwas umschlagen würde. Der Fabrikant muß dem Zahntechniker auf das genaueste die Eigenschaften der einzelnen Mischungen angeben, damit dieser die verschieden gefärbten auch vermischen, zusammengesetzten Mischungen derart verbindet, daß sie nicht nur mit der Farbe des Mundes in Einklang stehen, sondern daß auch die einzelnen dicken und dünnen Platten zu einem gleichmäßigen homogenen Stück zusammen vulkanisieren. Für derartige Mischungen sind alle harzigen Substanzen ausgeschaltet, die giftig oder ermöglich schädlich oder unangenehm sind. Die Rohgummikomposition wird vom Zahntechniker auf etwa 100° C erhitzt und muß in diesem Zustande sehr plastisch sein, damit sie sich leicht an die Gipsform anschmiegen läßt und alle Teile derselben ausfüllt. Hier kommt es besonders auf die Wahl des Rohkautschuks und der Zusätze an. Alle dunkelgefärbten Rohkautschuksorten sind zu verwerfen. Reiner Para oder Ceylon Para eignet sich dazu sehr gut. Die Wahl der Zusätze ist wichtig, da der Zahnkautschuk nicht so sehr leicht [illegible] die sonst Sauggebilde [illegible] im Zahnfleisch ausübt. In den bekannten Mischungen finden sich als Zusätze Zinkoxyd, Kreide, Magnesia, Wachs, Kieselsäure, Zinnober, Zinkoxyd, anorganische Füllstoffe und geringe Mengen Goldschwefel. Goldschwefel allein als Färbemittel ist unbrauchbar, da er bei der Vulkanisation ungleichmäßig umschlägt. Besondere Sorgfalt ist auf die Feinheit der anorganischen Zusätze und die Reihenfolge zu verwenden, in der man die Zusätze der Mischung beifügt.

R. Jaeckel, Die Lagerung des Abfalls in Zelluloidwarenfabriken. (Die Zelluloid-Industrie, Beilage zur Gummizeitg. 8, S. 67—68, 1913.) Ueber die gesetzlichen Bestimmungen für die Lagerung von Abfällen und Spänen betreffen.

G. Bonwitt, Ueber Kunststoffe aus Viskose und Formylzellulose. (Die Zelluloid-Industrie, Beilage zur Gummizeitg. 8, S. 69—71, 1913.) Für die Herstellung billiger Ersatzstoffe für Horn, Elfenbein, Schildpatt, Meerschaum, Bernstein etc. wird fast ausschließlich Zelluloid verwendet, das aber wegen seines Gehaltes an Nitrozellulose nicht nur sehr feuergefährlich, sondern auch außerordentlich explosibel ist. Daher sah man sich gezwungen, nach einem anderen Ersatzstoff Ausschau zu halten, der diese gefährlichen Eigenschaften nicht besitzt. Man fand einen derartigen Stoff in der Acetylzellulose, die aber infolge der Verwendung von Essigsäureanhydrid und Eisessig bei ihrer Herstellung einen hohen Preis erhält, daß sie vorläufig als ernsthafte Konkurrentin der Nitrozellulose nicht angesehen werden kann. In erster Linie beschränkt sich daher die augenblickliche Verwendung von Zelluloseacetaten auf die Herstellung von Lacken und vorzugsweise von kinematographischen Films. Man versuchte nun weiter sich aus anderen Zellulosepräparaten für diese Zwecke nutzbar zu machen, und fand hierfür die Viskose, das Natronsalz des Zellulosexanthogenats, und das Zelluloseformiat geeignet. Diese Produkte schalten allerdings von vornherein da überall aus, wo eine absolute Wasserfestigkeit des gewünschten Gegenstandes Erfordernis ist. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Gestehungspreis unter Umständen noch weit unter dem des Zelluloids liegt. Viskose wurde zuerst 1892 von Cross, Bevan und Beadle hergestellt, die dem Produkt des großen Viskosität seiner wässerigen Lösungen wegen diesen Namen gaben. Technisch wird sie durch Auflösen von Alkalizellulose in Schwefelkohlenstoff gewonnen:

$$\text{Zellulose}\begin{cases}O\,Na\\O\,Na\end{cases} + CS_2 = CS\begin{cases}O\,\text{Zellulose}\,O\,Na\\S-Na_2\end{cases}$$

und stellt eine einem Xanthogensäureester der Zellulose das Dinatr[illegible]

gibt mit Wasser oder verdünntem Alkali eine dicke, gelbe, klebrige Flüssigkeit, die Viskose, die sehr unbeständig ist und durch Selbstzersetzung in verschiedenen Modifikationen übergeht. So entstehen durch Umsetzung mit Alkalihydrat unter anderem:

1. Das C_{12}-Xanthogenat, das das charakteristische Bestandteil der Viskoselösung ist und durch Stehenlassen einer Viskoselösung bei gewöhnlicher Temperatur während etwa 24 Stunden erhalten wird. Es ist einige Tage haltbar und läßt sich leicht in reiner Form durch Aussalzen mit Kochsalzlösung ausscheiden, ist aber wieder in Wasser löslich. Diese Modifikation kommt zur Herstellung künstlicher Fäden, Films etc. in Frage.

2. Das C_{24}-Xanthogenat, das charakteristisch für jenes Stadium der Viskose ist, in welchem sie sich dem Festwerden nähert. Durch seine Wasserunlöslichkeit ist es von der ersten Modifikation leicht zu unterscheiden. Den Uebergang der einen in die andere Phase nennt man das Reifen der Viskose, das für die Technik von größter Wichtigkeit ist, da vom richtigen Reifungsgrad ihre weitere Verarbeitungsmöglichkeit abhängt. Dieser Reifungsprozeß kann durch Kühlung an jedem gewünschten Punkt unterbrochen werden. Durch Erhöhung der Temperatur läßt sich der Reifungsprozeß in geeigneten Apparaten beschleunigen. Solche Lösungen werden zur Herstellung von Kunstfäden, Ueberzügen und zur Herstellung künstlicher Seide benutzt. Die wasserunlösliche Viskosemodifikation, das Viskoid, hat man versucht zur Herstellung hornartiger Produkte zu benutzen. Es stellt eine gelblich-harte Masse von hornartigem Aussehen dar, spez. Gew. 1,53. Läßt man nämlich Viskose in das C_{24}-Form über die Reife hinaus stehen, so übergeht sie allmählich in einer wasserhellen Gallerte von Zellulosehydrat. Durch Waschen, Behandlung von Salzen und Trocknen erhält man einen stark geschrumpften Körper, das Viskoid. In dieser Weise gelang es aber nicht, ein brauchbares Produkt zu erzielen. Man hat erst dem entgehen Dills daher, als man keine Zellulosexanthogenatlösung benutzte, sondern einen möglichst dicken Brei von Viskose. Das aus Alkalizellulose und Schwefelkohlenstoff erhaltene Zellulosexanthogenat läßt man ein bis zwei Tage reifen. Die breiige Masse wird dann eine Stunde lang im Knet- und Rührwerk behandelt und 24 Stunden stehen gelassen. So wird eine gleichförmige Paste von Zellulosexanthogenat erhalten, die nach der Beseitigung von Blasen durch eine Strangpresse geschickt wird. Von da kommt sie direkt in Behälter und wird 24 bis 36 Stunden lang bei 30° getrocknet, wobei es sich zersetzt, so daß reine Zellulose zurückgebildet wird. Dann werden noch nach nicht bekannten Verfahren die Salze entfernt. Die aus reiner Zellulose bestehenden Stücke erhalten dann abermals getrocknet werden und kommen unter dem Namen Modit in den Handel. Modit läßt sich färben, gut bearbeiten und dient zur Anfertigung von Messerschalen, Toilettegegenständen, Werkzeuggriffen, elektrischen Isolationsstücken, Griffen usw.

Die Formylzellulose wird aus reiner Zellulose durch Auflösen von Ameisensäure unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure erhalten. An Stelle von Schwefelsäure kann auch Zinkchlorid verwendet werden. Dieses Verfahren hat sich anscheinend nicht bewährt, da Schwefelsäure und Zinkchlorid neben einer Hydratation auch noch hydrolisierend auf der Zellulosemolekül wirken und zu Zersetzung veranlassen. Nach einem anderen Verfahren wird Zellulose durch Ameisensäure in Gegenwart von Sulfurylchlorid bzw. Chlorsulfonsäure gewonnen. Die Internat. Cellulose-Ester-Gesellschaft geht von hydratisierten Zellulose aus, wie sie bei der Kunstseidenfabrikation abfällt. Diese läßt sich durch Lösen in gewöhnlicher Ameisensäure von 90 bis 98 Prozent glatt in Formylzellulose überführen. Das entstandene Produkt ist reines Triformiat. Die aus ihren Lösungen abgeschiedenen Zelluloseformiate sind weiße Pulver, die sich in Ameisensäure, Chlorzinklösung, Pyridin, verdünnter wässriger Essigsäure und Milchsäure lösen. Im Gegensatz zur Azetylzellulose sind sie in Tetrachloräthan unlöslich. Die Formylzellulose wird unter Erwärmen in Milchsäure gelöst und die Lösung zum Erkalten gebracht. Nach Abdestillieren bleibt ein zäher, farbloser durchsichtiger Sirup, der zu einer klaren harten, plastischen Masse an der Luft erstarrt. Nach einem anderen Verfahren wird die Lösung der Formiatzellulose durch Amylazetat, Amylformiat, Alkohol usw. gefällt. Die hergestellten Produkte sind durchsichtig, lassen sich färben und durch Drehen und Bohren zu allen möglichen Gegenständen verarbeiten.

L. H. Baekeland: Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte. (Die Zellulose-Industrie 3, S. 71—72, 1913.)

G. Meyer: Die Zelluloseester. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10, S. 6871—6878, 1913.)

A. Dubosc: Ein neuer Zelluloseester. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10, S. 6895—6896, 1913.)

Vor etwa 15 Jahren lernte man zufällig die Eigenschaft der Zellulose kennen, sich als Alkalizellulose in Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Aluminium-, Kalzium- und selbst Eisenrhodanid zu lösen. Diese Beobachtung blieb dann lange Zeit vergessen, bis ihr in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern von neuem gewählt wurde. Behandelt man eine Alkalizellulose, wie sie zur Herstellung der Viskose dient, mit einem Sulfocyanür oder selbst mit der entsprechenden Säure, so tritt schnell Gelatinieren und dann Lösung ein. Die Reaktion erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Bildung der Zellulosexanthogenate:

$$C_6H_{10}O_5NOH + CNSH = HN = C\langle{}^{O\cdot C_6H_9O_4}_{S\,Na} + H_2O.$$

Beim Behandeln der Alkalizellulose oder einer 20prozentigen Lösung bei 2 Atmosphären im Autoklaven erhält man einen Körper der der Viskose sehr ähnlich ist. HCNS ist ein Abfallprodukt das bisher wenig Verwendung gefunden hat.

H. Stöcker, Linkrusta und Prägetapeten (Papier-Zeitung).

1. Linkrusta. Ein großer Teil der verwendeten Mengen echter Linkrusta wird von Linoleumfabriken hergestellt, es gibt auch (spezielle Linkrustawerke) in Deutschland, England, Frankreich und Nordamerika. Die Herstellung erfolgt auf Maschinen, die äußerst langsam laufen. Als Rohpapier dient billiger, aus Altpapier hergestellter ungeleimter Karton im Gewicht von 200 bis 250 g pro qm und zum Preise von 22 bis 24 Mk. Das Rohpapier ist einseitig glatt, die Maschine belegt bei pastenartigem Aufstrich auf die rauhe Seite des Papiers, dann passiert die Papierbahn ein Walzenpaar, dessen eine Walze Muster trägt, die sich in die noch weiche Fläche des Aufstrichs eindrücken und darauf ihren Abdruck in äußerst scharfer Weise hinterlassen. Der Auftrag besteht aus einem Gemisch von Leinöl und Korkmehl, dem die nötigen Farbstoffe gegeben werden.

2. Prägetapeten (Linkrusta-Ersatz, Tiroo, Mitteleuropa etc.). Zu ihrer Herstellung wird in der Hauptsache einseitig glatter, zäher, ausschlaggebend Prägekarton verwendet, der weder zu weich noch zu hart sein soll, um stark geschmeidige Fasern haben, um die Prägung auszuhalten, d. h. an den vorstehenden Stellen die Muster nicht zu brechen. Die Schwere des Rohpapiers steigt mit der Prägungen, sie beträgt 120—150, 200—250 bis zu 350 g/qm. Die Auftragfarben werden sehr dünn aufgetragen und dürfen nur unter Zugabe einer Vermeidung von Körperfarben hergestellt werden, sie sollen nur dem Grundton des Papieres die gewünschte Farbtönung geben. Zuerst erfolgt die Grundierung oder der Vorstrich, die Grundiermaschinen stehen meist mit Trockenanlagen in Verbindung. Zu unterscheiden sind Aufstreichmaschinen, bei denen das Trocknen auf Trockenzylindern erfolgt. Die vorgrundierte Papierbahn kommt dann in die mit Farbwerken versehenen Prägekalander. Auftragwalzen erhalten die Farbe von Farbwerken und geben sie an die Stahlwalzen der Prägekalander ab, die gegen die Stahlwalze laufende Papierwalze gibt dem Papiere die gewünschte Prägung. Nachdem letzteres ausgeführt ist und das Papier in den Hängen getrocknet wurde, gelangt das Halbfabrikat in die Lackiermaschine. Diese hat als Auftragwalze eine Lederwalze. In die sich das geprägte Papier [illegible], der zum Aufstrich dienende Lack wird möglichst dickflüssig verwendet, er ist in den meisten Fällen gefärbt, so daß die tiefer gelegenen Stellen dunkler erscheinen als die erhabenen Punkte der Prägung. Mit Öl vorgestrichenes Papier, die später Ölfarbendruck erhalten, werden auch mit Öllack lackiert. Diese Art Linkrusta-Ersatz trocknet aber sehr langsam, es ist deshalb recht langsames Arbeiten der Lackiermaschine erforderlich. Die Ein- und Zweifarbendrucke erhalten häufig einen farblosen Lacküberzug. — Andere Sorten werden durch Vorstreichen mit der üblichen Kaseinlösung, die entsprechend gefärbt wurde, grundiert. Als Klebstoff für die Farbflüssigkeit ist bester Lederleim sehr gut geeignet, wenn er ohne jeden Zusatz von Erdfarben verwendet wird. Die Farbflüssigkeit muß mäßig warm (28—30° C.) gestrichen werden. Als Auftragwalzen empfehlen sich nicht zu harte Filzwalzen, die den Aufstrich möglichst fett erfolgen lassen. Steife Filzwalzen pressen zu scharf ab und erzeugen dadurch eine stärkere Färbung der Flüssigkeit. — Der Lackanstrich kann in der gebräuchlichen Weise aufgebracht werden, nur ist er recht dünn aufzutragen. Der Lack sollte in den Fabriken selbst hergestellt werden; diese dienen Lacklöse-maschinen, die in einem Eisenbottich Rührschnecken mit seitlichem Antrieb haben, der Bottich hat Kippvorrichtung. Zum Lösen des Lackes wird 95—96 %iger Spiritus verwendet, in dem Verhältnis von 1 Kilo Schellack zu 3 Ltr. Spiritus. Brennspiritus oder solcher von nur 90° löst die Wachsbestandteile des Schellacks nicht genügend, auch ist er ein Lack nach dem Trocknen nicht so wasserfest. Um den Lack geschmeidig zu erhalten, genügt beim Ansetzen der Lacklösung ein kleiner Zusatz venet. Terpentin. Auch die Lacke aus Mischungen von Schellack, Japanlack oder Harz können hier verwendet [illegible] werden, es muß sowohl von Fichtenharz wie auch von den anderen Harzsorten (Kopal- und Japanlack) mehr genommen werden als von Schellack. Die Lacklösung kann auch mit Anilin- oder anderen spritlöslichen Farben gefärbt werden. Mit Stocklack erhält man dunkelglänzende Lacklösung. —s.

Bücher-Besprechungen.

Die Färberei. Kurzer Lehrgang der Färberei vorzugsweise der Baumwollfärberei für Textiltechniker. Von Dr. W. Zänker, Barmen. Mit [illegible] Abbildungen. Preis geh. Mk. 4.20. (Leipzig, 1913, Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.)

Die meisten Lehrbücher der Färberei wenden sich an den chemisch vorgebildeten Berufsfärber und sind für einen weiteren Kreis der Textiltechniker schwer oder gar nicht verständlich. Deshalb wird das vorliegende Buch, in dem es dem in Fachkreisen bereits vorteilhaft bekannten Verfasser in vorzüglicher Weise gelungen ist, die Färberei, besonders die Baumwollfärberei in allgemein verständlicher Weise zur Darstellung zu bringen, ganz besonders willkommen geheißen werden. Nach einer kurzen Darstellung der Geschichte der Färberei wird im ersten Teil des Werkes das Allgemeine der Färberei besprochen. Wir finden die Kapitel über das Abkochen,

Bleichen, Mercerisieren, Färben von loser Baumwolle, von Vorgespinsten oder Kardenband, von Strenggarn, von Kops- und Kreuzspulen, dem das Spulen von fertig aufgebäumten Baumwollketten und das Färben von fertigen Geweben (Stückfärberei). Zum Schluß ist auch die Schaumfärberei behandelt. Der zweite Teil des Werkes behandelt die spezielle Gebiete der Färberei. Zunächst ist das Färben mit Benzidinfarbstoffen in den Abschnitten: Färben, Eigenschaften der Benzidinfärbungen, Echtheit der Benzidinfärbungen, Erzeugung von Benzidinfärbungen auf Baumwolle gelbe, orange, braune, rote, violette, blaue, grüne, graue und schwarze Benzidinfarbstoffe behandelt. Das zweite Kapitel befaßt sich mit der Nachbehandlung und den Echtheitsverbesserungen der Baumwollfärbungen, der darauffolgende mit dem Färben mit den Schwefelfarbstoffen, das siebente mit dem Färben mit den Indanthren- oder Tonerdelackfarben. Hierauf wird das Färben mit verschiedenen, besonderen Farben (Eisfarben) eingehend behandelt. Es seien nur die Unterabschnitte: Indigo erwähnt, Küpenfarben, Türkischrotfärberei, Alizarin- und Anilinschwarz, die auf der Faser hergestellten Ausfärbungen, Mineralfarben, Katechubraune, Blauholzschwarz, Anilinschwarz erwähnt. Dem Buche ist ein sehr ausführliches gedrucktes Sachregister beigegeben, das ein rasches Nachschlagen und so in der Praxis eine schnelle Orientierung ermöglicht. Eine gute Ausstattung und ein mäßiger Preis gesellen sich zu den Vorzügen des Inhalts, so daß dieser neue Band der bekannten Bibliothek der gesamten Technik auf eine gute Aufnahme in Interessentenkreisen rechnen darf.

Die Ausrüstung der Stoffe aus Pflanzenfasern. Ein Hilfsbuch über die wichtigsten Arbeiten und Maschinen. Von Professor P. Braunger, Direktor der Preußischen höheren Fachschule für Textilindustrie in M.-Gladbach. Mit 41 Abbildungen. Preis gebunden 3,50 Mk. (Leipzig 1913. Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.)

In diesem neuen Band der bewährten Bibliothek der gesamten Technik behandelt der Verfasser die gesamte Appreturarbeiten der Baumwollstoffe und sonstiger Erzeugnisse der Textilindustrie aus anderen Pflanzenfasern. Das Werk stellt eine sehr gut gelungene Einführung in dieses vielseitige, vielgestaltige Gebiet dar. Im ersten Kapitel werden zunächst die Reinigungsarbeiten: Waschen, Auskochen, Bürsten und Klopfen, Entstäubbarkeit, Sengen und Putzen, Scheren oder Kroppen, Sengen eingehend besprochen. Der zweite Teil behandelt die eigentlichen Appreturarbeiten. Im ersten Kapitel wird zunächst in den Unterabschnitten Imprägnieren, Kalandern, Lüstrieren, Mangeln, Moirieren, Pressen und Dämpfen die Appretur der glatten Zeuge eingehend dargestellt, während das nächste die der geraubten und mit Flor versehenen Zeuge in den Unterabschnitten Scheingelb, Vorrauhen, Rauhen, Veloursieren, Ratinieren, Imprägnieren, Bürsten, Dekatieren und Lüstrieren, Schneiden von Velvet und Genua-Cord, Bürsten und Waschen von Velvet und Genua-Cord und Scheren behandelt. Der dritte Teil des Buches enthält eine Darstellung der Hilfsarbeiten. Hier findet ein Kapitel über Bedrucken, Ausquetschen oder Ausdrücken und Ausbreiten, Breitstrecken und Egalisieren, Trocknen und Spannen, Einsprengen und Dämpfen, Wickeln, Brechen, Bürsten und Klopfen. Dann werden im vierten Teil die Aufmachungsarbeiten, Wickeln und Messen, Legen und Messen, Doublieren, Messen und Wickeln und Pressen der meist verschiedenartigen Stücke dargestellt. Eine gute ansprechende Ausstattung und mäßiger Preis werden dem Buche eine gute Aufnahme im Fachkreisen sichern.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

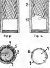
D. R. Patent 287400 Kl. 12o vom 29. 10. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dihalogen-2-methylbutan durch Chlorieren von 2-Halogen-2-methylbutan. Tertiäres Monohalogenisopentan läßt sich ohne Schwierigkeit und mit sehr guter Ausbeute beim Chlorieren in das tertiär-sekundäre 2,3-Dihalogen-2-methylbutan überführen, wenn man es in Dampfform, zweckmäßig unter kräftiger Durchmischung, mit Chlor behandelt. Man kann mit oder ohne Anwendung von Überträgern oder von aktiven Strahlen oder Kontaktmitteln arbeiten. S.

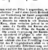
Ver. St. Amer. Patent 1122460. C. Angeling, W. [illegible] und W. H. [illegible] in Hayle, Engl. Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten. Es handelt sich um die Gewinnung von Azeton oder Alkohol, die als Lösungsmittel verwendet worden sind. Die die Lösungsmitteldämpfe enthaltende Luft wird durch eine Reihe aufeinanderfolgender, geschlossener Gefäße geleitet, in denen sie Absorptionsmittel für die Lösungsmitteldämpfe dem Luftstrom entgegengeführt wird. Zur Absorption von Azeton wird benutzt eine Lösung von Chlorkalzium vom spez. Gew. 1,39. Die Zirkulation des Gases wird durch eine Luftpumpe erzielt oder durch eine geeignete andere Einrichtung, die in jedem Absorptionsgefäß den Druck der Flüssigkeit und der Luft so einstellt, daß die Flüssigkeit nicht durch die Gasleitung zurückgesaugt werden kann und der Gasstrom nicht durch den Flüssigkeitsdruck unterbrochen wird. Die mit Alkohol oder Azeton angereicherte Chlorkalziumlösung wird durch Erhitzen auf über 100° C von den flüchtigen Stoffen befreit und wird dauernd wieder verwendet. Zur Absorption kann auch Wasser allein benutzt werden; dann muß vor der Destillation Salz zugesetzt wird. Die vom Lösungsmitteldämpfen befreite Luft wird nach dem Trocknen wieder in den Betrieb zurückgeführt. S.

Kunstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent 287114 Kl. 29a vom 16. 5. 1912. J. C. Hartogs in Arnhem, Niederlande. Vorrichtung zum Filtrieren von spinnbaren Zellulosenlösungen. Die Vorrichtung soll das Einschließen von Luftbläschen während des Filtrierens der Zelluloselösung verhindern. Gemäß der Erfindung wird eine zu filtrierende Zelluloselösung durch einen Kanal zu einer um einen Kern herumkreisenden, schraubenförmigen Rinne geführt. Diese Rinne bildet nur eine einzige Windung um den Kern. Der Kern ist weiter auf seinem ganzen Umfange derartig mit nebeneinanderliegenden wendelförmigen Kanälen versehen, daß diese mit der wendelförmigen Rinne zusammen und den Kern zu einem mehrgängigen Schraubengewinde ausbilden. Der Außenbelag ist zwischen dem Kern und einem mit ähnlichen Kanälen versehenen Mantel angeordnet. Die Kanäle in der Innenwand des Mantels verlaufen gleichfalls schraubenartig, jedoch in entgegengesetzter Richtung wie die des Kerns, so daß der Filterbelag nur an den Kreuzungsstellen der Auflagefläche des Kerns und des Mantels festgeklemmt ist. In der Zeichnung ist Figur 1 ein senkrechter Längsschnitt durch die Vorrichtung, wobei ebenso wie in Figur 3 und 4 der Schnitt im Verlauf der schraubenförmigen Längskanäle gedacht ist. Figur 2 ist eine Ansicht des Kerns der Vorrichtung. Figuren 3 und 4 sind rechte Längsschnitte durch den Mantel in zwei Ausführungsformen, Figur 5 ist ein Querschnitt, Figur 6 eine Ansicht des Kerns gemäß Figur 2. Die Vorrichtung besteht aus einem Kern 1 mit der Eingangsöffnung 3 und 2. Der Kern ist mit einer Zuführungsrinne 3 versehen, welcher in einer schraubenförmig um den Kern verlaufende, eine einzige Windung bildende Rinne 4 einmündet. Von der Rinne 4 aus ausgehend ist der Kern ringsum mit nebeneinanderliegenden schraubenförmigen Kanälen 5 versehen, welche und über die ganze Kanäle des Kerns erstrecken.







Um den Kern herum wird ein Filter 6 angeordnet, welches in den ringförmigen Einschnitten 7 und 8 etwa durch Einbinden befestigt wird. Der Mantel 2 der Vorrichtung ist derart ausgebildet, daß er den unteren Teil des Kernes bis über der Rinne 4 ganz umschließt. Die Innenwand des Mantels ist ebenfalls mit ähnlichen Kanälen 9 versehen wie der Kern, diese verlaufen jedoch in entgegengesetzter Richtung, d. h. wenn die Kanäle des Kernes einem rechtsgängigen Schraubengang darstellen, so bilden die Kanäle des Mantels einen linksgängigen. Die untere Begrenzung der Kanäle 9 kann durch einen ringförmigen Querkanal 10 (Figur 3) oder durch einen schraubenförmigen Kanal 9 (Figur 4) gebildet werden. Der über den Kern gestülpte Mantel schließt eine den Filterbelag derart ein, daß ein Ausbauchen durch den Flüssigkeitsdruck nicht zu befürchten ist. Die in den Kanal 3 eingepreßte Zelluloselösung steigt nun in der Rinne 4 und allmählich auch in den Kanälen 5 des Kernes empor, welche letzteren bis über die Rinne 4 vollkommen durch das nicht mit Kanälen versehene untere Teil der Mantelinnenfläche abgedeckt sind. Die Lösung läuft demnach allmählich die Kanäle 5 des Kernes, tritt durch das Filter in die Kanäle 9 des Mantels und in die Öffnung 11, aus welcher die Flüssigkeit austritt. In beiden Aus-

Übergangsformen des Querschnittskanals 10 bildet dieser Kanal eine Verbindung des Längenteils 9 derart, daß wie auch beim Kern 1 ein System kommunizierender Gefäße entsteht und die Flüssigkeit gezwungen ist, gleichmäßig hochzusteigen. Da die Flüssigkeit an ... zurück, nicht in dem nächsten großen Kanal 5 steigen kann ... die vorhergehenden ein wenig angefüllt zu haben, ist es klar ... die Luft durch die Flüssigkeit stets höher getrieben wird. Auch ... den Kanälen auf Mantel 2 können keine Luftblasen zurückbleiben. ... Flüssigkeit kann aber nicht eher aus der Vorrichtung heraus... , denen alle Luft aus ihr entfernt ist. Das Ablassen der Vorrichtung soll stets in senkrechter Lage stattfinden. Ist sie aber einmal gefüllt, so kann sie in jeder Lage benutzt werden. Bb.

Französisches Patent 449530. Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung von Seidenfäden aus Viskose. Man kennt verschiedene Verfahren zur Überführung von Viskose in künstliche Seide durch ... Nach dem Verfahren der britischen Patentschrift 2839 vom Jahre 1903 läßt man eine Lösung gereinigter Viskose in ein Bad von Schwefelsäure durch kapillare Öffnungen eintreten. Durch diese ... erhält man aus Zellulose bestehende Fäden, die in Wasser unlöslich sind. Die Fäden sind aber nicht sehr glänzend und nicht ... fest. Nach dem im D. R. Patent 187947 beschriebenen Verfahren werden bessere Fäden mittels Schwefelsäure in Gegenwart von Mineralsalzen erhalten werden. Nach den beiden erwähnten Verfahren erhält man Fäden, die beim Verlassen des Bades unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien sind. Nach der Vo... St. Amer. Patentschrift 976715 wird künstliche Seide in anderer Weise hergestellt. Nach diesem Verfahren wird die alkalische Lösung des Zellulosexanthogenats teilweise neutralisiert durch eine schwache Säure wie Milchsäure, Oxalsäure oder schweflige Säure. Zur Bildung der Fäden läßt man diese Lösung in ein Bad aus den genannten organischen Säuren eintreten. Die Fäden werden auf Spulen aufgewickelt und etwaige mit Hitzeeinwirkung behandelt, die sie vollständig in Zellulose übergegangen sind. Nach dem vorliegenden Erfindung werden in wirtschaftlich vorteilhafter Weise Kunstseidefäden von besserer Eigenschaft in der Weise erhalten, daß man die Viskose in ein Koagulationsbad aus starken Säuren bringt, z. B. aus verdünnter Schwefelsäure. Die besonderen Bedingungen der Einführung der Lösung, Größe und Temperatur des Bades, Schnelligkeit des Durchgehens des Fadens durch das Bad sind so gewählt, daß die Fäden, die aus dem ersten Bade kommen, noch wasserlöslich sind. Die erhaltenen Fäden können auf Haspel, Spulen usw. aufgewickelt werden, ohne zu dehnen und zu verkleben. Diese noch wasserlöslichen Fäden werden in unlösliche Kunstseidefäden dadurch übergeführt, daß man sie mit Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure von 1—10% in einem zweiten Bade behandelt. Man erhält so sehr glänzende Fäden von großer Elastizität, Haltbarkeit und seidenartigem Aussehen.

Würde man die Dimensionen der ersten Bades in der gewöhnlichen Weise wählen, d. h. die Zeit, während der die Fäden in Berührung mit der Säure sind, so würden die in dem ersten Bade gebildeten Fäden aus unlöslicher Zellulose bestehen. Die in einem ... gebildeten Fäden wären weder so dauerhaft noch so glänzend wie Fäden, welche nach dem vorliegenden Verfahren erhalten sind. Arbeitet man nach dem vorliegenden Verfahren, so ist es nicht erforderlich, die Viskoselösung wie bei dem Verfahren der V. St. Amer. Patentschrift 976715 vor dem Eintragen in das Fällbad durch schwache Säuren zu neutralisieren. Außerdem sind Säuren wie Essigsäure oder die Salze schwacher Säuren wie Natriumbisulfit teurer und durch ihren Geruch unangenehmer als die starken Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, außerdem die mit schwachen Säuren hergestellt sind, haben den Nachteil, daß das Zellulosexanthogenat so ... in dem ersten Bade koaguliert wird und nicht [illegible] in dem zweiten Bade. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung, die Verwendung zweier Bäder aus starken Säuren, hat große Wichtigkeit für die Industrie der künstlichen Seide, nicht nur durch die Sicherheit der Produktion, sondern auch durch die bessere Qualität der erhaltenen Seide. Bei dem vorliegenden Verfahren kann man sich außer der Schwefelsäure auch anderer starker Mineralsäuren bedienen, z. B. der Salzsäure oder Phosphorsäure in verschiedenen Stärken; es ist aber notwendig, für eine gegebene Stärke die Versuchsbedingungen, d. h. das Durchziehen des Fadens durch das Bad und Schnelligkeit des Aufwickelns, auszuprobieren. Das zweite Bad, in welchem die Umwandlung des löslichen Fadens in einen wasserunlöslichen erfolgt, kann aus einer Mineralsäure oder aus einem Salzbeitrag, z. B. aus einer Lösung von Kochsalz oder Natriumsulfat oder Bisulfit bestehen. ... kann man mehr oder weniger Mineralsäure ersetzen. Man kann aber auch diesen Zusatz weglassen. In diesem Falle muß man dafür sorgen, daß die Dauer des Passierens der Fäden durch das erste Bad, die Schnelligkeit der Aufwicklung und des Laufens des Fadens zwischen dem ersten Bade und dem in dem zweiten Bade befindlichen Haspel so eingestellt werden, daß der in dem ersten Bade gebildete Faden ... ist und aus diesem Bade genug Mineralsäure mitnimmt, um ... und noch die in dem wasserlöslichen Faden enthaltenen Alkali zu neutralisieren. Man kann auch das zweite Bad weglassen, wenn ... die Konzentration des ersten Bades, die Dauer des Durchgehens des Fadens durch dieses Bad, die Schnelligkeit des Aufwickelns und den Lauf des Fadens zwischen dem ersten Bade und dem Haspel so ... stellt, daß die Menge Säure oder sauerartig wirkender Lösung, die durch den Faden mitgenommen wird, genügt, allmählich und vollständig das Alkali in dem aufgewickelten, löslichen Faden zu neutralisieren, der dadurch unlöslich wird. Natürlich hängen die Arbeitsbedingungen und die Behandlung in dem ersten Bade von der Zusammensetzung und dem Reifegrade der verwendeten Viskoselösung ab und müssen von Fall zu Fall ausprobiert werden. B.

Wirtschaftliche Rundschau.

Makydent-Lederwerke A.-G. in Hersfeld. — Gegenstand des mit einem Kapital von 300 000 Mk. gegründeten Unternehmens ist die Herstellung und der Vertrieb von Leder und Faserstoffen aller Art, sowie der Erwerb und Verkauf von einschlägigen Patenten und Lizenzen ..., insbesondere zur Herstellung von Leder und Ledergegenständen aus Faserstoffen aller Art.

Wie liegt das Geschäft in der Kunstseide-Industrie? Die Befürchtung, daß die Schwäche des Marktes sich noch vertiefen wurde, hat sich in der bewährtesten Kunstseide, namentlich die jenigen Qualitäten, die nach dem Chardonnetsystem fabriziert werden, ... Die den deutschen Bemberghäusern schon so lange Zeit vollständig ... Mode des seit einiger Zeit auch auf andere Plätze, die früher noch gut zu tun hatten, übergegriffen, so zum Beispiel auf Plauen und Annaberg in Sachsen, wo die Geschäftsverhältnisse durch wegen Österreich und der Kriegsgefahr schwächer liegen. Und dieser enorme Ausfall im Verbrauch von Kunstseiden hat sich doch sehr bemerkbar gemacht. Zwar haben sich neue Absatzmöglichkeiten (Bänder in bunten Farben) ergeben. Alle Artikel, die ... oder weniger aus Kunstseide gemacht wurden, sind weiter ausgebaut worden, wie zum Beispiel bei der Krawattenstoffbranche, in der Fabrikation von seidenen und halbseidenen Stoffen und Bändern, bei denen sich die Kunstseiden immer mehr Terrain erobert haben, doch vermochte das nicht den Ausfall des Besatzbranche ganz zu decken. Die Preise sind infolgedessen zurückgegangen und sind heute wieder Hand beinahe wieder auf dem niedrigen Niveau angelangt, wie es vor ein bis zwei Jahren vorhanden war. Die Fabriken selbst fordern zwar noch mit geringen Ausnahmen die letztlich erhöhten Preise, weil sie von der Erwägung ausgehen, daß billigere Preise doch das Geschäft nicht anregen können und weil sie immer noch genötigt wären, ihren Gewohnheiten gemäß die bestehenden alten Kontrakte zu erledigen, wenn sie die neuen Verkaufspreise herabsetzen. Jedoch haben sie Aufträge nötig, was man daran sieht, daß sie ihre Kunden zur Abnahme der Kontrakte drängen, was lange Zeit nicht der Fall gewesen war. Infolgedessen ist auch ein großer Überschuß an Lagervorräten bei den Fabrikanten vorhanden, die sich wiederum davon zu befreien suchen, indem sie dieselben zu niedrigeren Preisen, als sie von der Fabrik gefordert werden, abstoßen. Und es ist leider auch noch keine Aussicht auf eine durchgreifende Besserung in der Besatzbranche vorhanden. Solange dieselbe nicht eintritt, werden die Kunstseidenpreise auch nicht besser und der Konsum nicht der Größe der Produktion entsprechend. Man spricht davon, daß die Fabrik Tubize auf einmal 400 Arbeiter entlassen habe, um eine weitere Überproduktion zu vermeiden. Im Übrigen hat gerade diese Fabrik im vergangenen Geschäftsjahre vorzüglich ... und ist immer noch in der Lage, den glücklichen Inhabern von Aktien 25 pCt. Dividende zu bezahlen. Die andere Art Kunstseide, die Viskoseseide, ist gegenwärtig besser vom Glück begünstigt, weil einige neue Artikel, die im Laufe des letzten Jahres aus dieser Seide angefertigt werden und die eine große Ausdehnung gewonnen haben, sehr gut gehen. Namentlich kommen hier Federblöcke in Frage, die als Damenhut-Aufputz benutzt werden. In der vergangenen Saison im vorigen Jahre ist davon schon von einigen wenigen Firmen verhältnismäßig enorm gebraucht worden. Und in der jetzt beginnenden neuen Saison auf die sich zahlreiche Fabrikanten des Artikels eingerichtet haben, erwartet man auch viel mehr, doch ist derüber noch keine Klarheit vorhanden. Es gibt zwar Stimmen, die sich sehr ungünstig aussprechen und die allgemeine Erwartung ... herunterschrauben. Das müßte also noch abgewartet werden. Auch dieser Titers aus Viskoseseiden bis zu 2000 Deniers bisher sind gut begehrt und sogar etwas gestiegen. Außerdem hat die Elberfelder Fabrik sehr gut zu tun, u. a. auch für den Export. Eine bemerkenswerte Erscheinung ist, daß sich einige neue Industrien, die sich letzthin der Kunstseide zugewandt haben, sich speziell mit Viskoseseiden befassen, überall, wo diese die feinen Titres unter 100 Deniers in Frage kommen. Die Weberei nimmt immer mehr Viskose auf. Die ersten Wochen haben nach den Enden einiger seit langer Zeit schwebenden Prozesse gebracht, so daß jetzt überall Friede herrscht. Ebenfalls hat sich mit der Kunstseidenfabrik Kelsterbach geeinigt, die jetzt versucht, Viskoseseide nach dem Elberfelder Patent zu werden. Ferner ist eine Einigung mit der Firma Fr. Küttner, Pirna, die eine gute vorzügliche Viskosequalität fabriziert, zustande gekommen, wodurch der langwierige Prozeß ebenfalls erledigt wurde. (Confektionär).

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 603. Unverarbeitetes Zellhorn (Zelluloid, Zellstein), 6 M für einen Doppelzentner. Die vorgelegten Warenproben stellen sich als rechteckige, etwa 14 × 22 Zentimeter große und 4 Millimeter dicke, glatt geschliffene und ... polierte Platten von der Farbe und der Musterung des Schildpatts dar. Die glatten, ebene Oberfläche nach dem Gutachten eines Sachverständigen keine Bearbeitung erfahren hat, derselben aus einem zellhornähnlichen Stoffe, dem die letzte Entscheidung des Zellhorns fehlt. Die Größe der einzuführenden Platten soll so gewählt werden, wie sie für den ...

Google

ihnen herzustellende Stück (Haarschmuck, Kamm und dergl.) gebracht wird. Waren von der Beschaffenheit der vorgelegten Proben sind als Schildpattnachahmung in Form von rohen Platten aus einem selbstverständlichen Stoff zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schildpatt" Absatz 1 und Anmerkung. Herstellungsland ist Frankreich. Nach einem Gutachten der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle sind Bedenken gegen die Gleichstellung des Stoffes mit den zellhornähnlichen Stoffen, wie Galalith usw., nicht zu erheben.

Tarifnummer 638. Abfälle von Zellhorn. Zollsatz 4 Mk. für einen Doppelzentner. Die vorgelegten Warenproben bestehen nach Sachverständigengutachten in anderweitig nicht mehr verwendbaren Stoffen von dünnen Zellhornplatten. Die Abfälle sollen zur Lösung zum Bestreichen von Stoffen für die Schuhbereitung verwendet werden. Waren von Beschaffenheit der Proben sind als Abfälle von Zellhorn zu behandeln. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Abfälle" Ziffer 2. Herstellungsland ist Belgien.

Tarifnummer 565. Glimmerfeinrohrpappe. Zollsatz 9 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware stellt sich als eine weiße Tafel von fester, brechender pappenartiger Beschaffenheit in quadratischer Form (14 × 14 Zentimeter) von 1 Zentimeter Dicke dar. Beide Seiten sind durch Pressung gemustert. Auf der einen Seite ist das Wort „Aylmeraws" eingeprägt. Nach dem Gutachten des Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe ist die Ware aus Asbestmehlmasse hergestellt. Mechanisch oder chemisch zubereiteter Holzstoff ist in der Ware nicht festgestellt worden. Die Ware ist als durch Pressen gemusterte Pappe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 2. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 506. Einlagen aus Zellstoffe gelrändelter Gewebe oder Stoffe oder Brochierung. Nach einer Mitteilung aus Handelskreisen wird aus Oesterreich eine neuerdings als Kunstleder bezeichnete Ware eingeführt, die in einem baumwollenen und Nitrozellulose getränkten Gewebe besteht. An der Schauseite des Gewebes befindet sich ein wasserdichter Ueberzug aus gefärbtem Lackstoff. Durch Eindrücken von Narben mittels gravierter Walzen hat die Ware ein dem Leder ähnliches Aussehen erhalten. Eine derartige Ware ist als wasserdichtes mit Zellhorn überzogenes Gewebe nach der Tarifnummer 506 mit 90 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 7c. Daß die Ware als künstliches Leder der Tarifnummer 551 zum Zollsatz von 36 Mk. für einen Doppelzentner behandelt wird, dürfte im Hinblick auf ihre Beschaffenheit nicht zu besorgen sein. Dagegen erscheint nicht ausgeschlossen, daß sie als Ledertuch angesehen wird, da letzteres nach der Begriffsbestimmung auf Seite 465 des Warenverzeichnisses zwischen Merkmale aufweist, wie das der in Rede stehenden sogenannte Kunstleder, das auf der äußerlich nicht ohne weiteres erkennbaren Zusatz von Nitrozellulose bei dem etwaigen Eingang der Ware ist deshalb gemäß Teil III 14 b der Anleitung für die Zollabfertigung mit besonderer Sorgfalt zu prüfen, ob sie etwa eine Beimischung von Nitrozellulose enthält.

Tarifnummer 616. Einfuhr von Zelluloidknöpfen unter ausschließender Bezeichnung. Unter der Bezeichnung „Bouton de corne" oder „Horn buttons" sind aus Holzbowen in England neuerdings wiederholt gepreßte Hornknöpfe (Tarifnummer 611 Zollsatz vertragsmäßig 14 Mk. für einen Doppelzentner) und Galalithknöpfe, die das Aussehen von Hornknöpfen haben (Tarifnummer 640 Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner), in einem Postpaket eingegangen. Unterscheiden lassen sich diese Knöpfe dadurch, daß beim Zerschlagen Galalithknöpfe einen muscheligen, glänzenden, und Hornknöpfe einen faserigen, stumpfen Bruch zeigen. Daß versucht wird, die Galalithknöpfe noch weiter in der beschriebenen Weise zu dem Zollsatz für Hornknöpfe einzuführen, erscheint nicht ausgeschlossen.

Tarifnummer 316. Waschpulver, patentiertes chemisches Produkt. Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die als patentiertes chemisches Produkt bezeichnete Ware stellt sich dar als ein weißes kristalliger Pulver. Nach dem Gutachten des Amtschemikers ist es ein Waschpulver von stark alkalischer Reaktion, das sich zusammensetzt aus 5,7 pCt. Natronsalz, 4,9 pCt. Tonerde, 17,2 pCt. Wasserglas (Natronsilikat), 23,8 pCt. Soda (Natriumkarbonat), 4,8 pCt. Ammoniak etwa 1 pCt. Stärke 25,1 pCt. gebundenes Wasser. Die Ware ist als Waschpulver zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis „Waschpulver". Verwendungszweck: Entfetten und Reinigen von Wolle, Wollwaren usw. in der Textilindustrie. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 343. Asphaltlack. Zollsatz 24 Mk. für einen Doppelzentner. Eine dickflüssige, schwarze, nach Benzin riechende, nach Angabe des Eingangsscheins aus Kohlenteer dargestellte Masse, die auf Wasser von 15° C. schwimmt. Bei fraktionierter Destillation liefern sich abscheiden: 1. bei 110 bis 150° C. 37 Prozent und bei 150 bis 170° C. 24 Prozent eines Destillats vom Charakter des Benzins, 2. bei 170 bis 300° C. ungefähr 12 Prozent der Ware als sogenanntes Creosotöl (Zersetzungsprodukte von Mineralöl) neben etwas Benzin und 3. ungefähr 26 Prozent der Ware als schmieriger zum Teil verkohlter Rückstand. Hiernach handelt es sich um eine asphaltartige Masse, die aus einem ursprünglich aus den zu 2 und 3 genannten Warenanteilen zusammengesetzten Masse (Rückstand) der in dem zu 1 aufgeführten Benzin aufgelöst ist. Eine derartige Ware ist als Asphaltlack zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack". Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 379. Gepreßte und geschnittene Schmirgelwürfel. Zollsatz 40 Mk. für einen Doppelzentner. Die Warenprobe setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen: Schmirgel 38,2 Prozent, Faktis (Kautschukersatz) 41,8 Prozent, Kautschukabfall 20 Prozent. Sie stellt sich als ein mit mineralischen Stoffen versehener kautschukartiger Erzeugnis dar, das Radiergummi sehr ähnlich ist und das, wenngleich es auch als Metallpoliermittel Verwendung finden soll, auch eine Verwendung als Radiergummi, insbesondere zur Entfernung von Tintenschrift auf Papier, ohne weiteres zuläßt. Als ein unter Verwendung von Fetten oder Oelen hergestelltes Putzmittel kann die Ware nicht angesehen werden, da der in erheblicher Menge darin verwendete Kunstgummi kein Oel mehr, sondern ein Umwandlungserzeugnis desselben ist, das als Oelkautschuk anzusprechen und wie Kautschuk zu verzollen ist. Die Würfel sind daher als aus Schmirgel gefertigte unlackierte ungefärbte unbedruckte Kautschukwaren ohne weggepreßte Bilder, lediglich mit Feinteilen und Seitenbezeichnung versehen zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Faktis" Stichwort „Weichkautschuk" Absatz 1 und Stichwort „Kautschukwaren" Absatz 1 Nr. 2 und Anmerkung 11 a. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 566. Zylinderhülsen. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht in kleinen Schlauchabschnitten aus einer hellbraunen elastischen Masse mit einer Unterlage von baumwollenem Wickstoff, der zum Teil in die Masse eingelassen ist. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen ist die elastische Masse als vulkanisierter Kautschukersatz anzusehen. Die Ware ist als Ware aus Kautschukersatzstoff mit einer Unterlage aus baumwollenem Wickstoff zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kautschukersatzstoffe" Absatz 2 sowie Stichwort „Kautschukwaren" Ziffer 1 und Anmerkung 3. Verwendungszweck: Ersatz für Lederhülsen zum Ueberziehen der Druckzylinder an Spinnmaschinen. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 640. Flaschenverschluß- oder Viskosekappen. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Flaschenverschluß- oder Viskosekappen bezeichneten Waren stellen sich bei Probe I als undurchsichtige, bei Probe 2 als durchsichtige gelbbräunliche etwa 3,5 cm breite und 3,5 cm lange Kappen dar. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen sind die Kappen aus Zellulosepräparat und werden aus dem mit Natronlauge behandelten, durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in Alkali und Zellulose gewonnenen Xanthogenat der Zellulose hergestellt. Mit Wasser befeuchtet sind sie gallertartig und dehnbar. Beim Trockenwerden schrumpfen sie zusammen und erstarren zu einer hornartigen Masse. Die weißen (Probe 1) sind in der Masse gefärbt. Die Waren dienen zum Verschließen von Flaschen in der Weise, daß die feuchten Kappen über den Korken oder Stöpsel und einen Teil des Flaschenhalses gezogen werden. Beim Trocknen schrumpfen die Kappen zusammen und legen sich fest an Korken (Stöpsel) und Flaschenhals. Damit die Kappen bis zur Verwendung gallertartig bleiben, erfolgt ihre Versendung in mit desinfiziertem Wasser befeuchtetem Pergamentpapier. Die Kappen sind als Waren aus einem dem Zellhorn ähnlichen Stoffe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhornwaren". Das Pergamentpapier gehört als zur unmittelbaren Sicherung der Ware dienend gemäß § 1 der Tarierordnung zum Rohgewicht. Herstellungsland ist England.

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. (Professor Dr. Hermann Staudinger, Zürich.) Deutsche Patentanmeldung St. 16415, Kl. 12o. Angemeldet am 3. September 1911. Ausgelegt am 21. November 1912. Es ist bekannt, daß Terpentinöl beim Erhitzen auf hohe Temperaturen Isopren liefert. Das Verhalten von Terpentinöl bei höherer Temperatur war schon oft Gegenstand von Untersuchungen. Berthelot Ann. Chim. Phys. (3) 39, S. 5, Schultz, Berichte 10, 113, Harries und Hinterbergers Zeitschrift f. Chemie 1868, IV. 362. Die Bildung von Isopren bei dieser Reaktion wurde zuerst von Tilden festgestellt, und zwar erhielt er das Isopren beim Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch schwach rotglühende eiserne Röhren. Die Ausbeuten an Isopren sind nach seinem Verfahren jedoch sehr gering; nach der im Journ. of Chem. Soc. 45 (1884) S. 411 veröffentlichten Tabelle beträgt sie ca. 4 Prozent. Ferner entstehen bei diesem Verfahren neben Isopren aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol hauptsächlich aber höhersiedende Substanzen und bedeutende Mengen von Gasen. Bei einer Wiederholung des Verfahrens durch Wl. Mokiewsky (Russ. 1899 I S. 499) gibt dieser Autor an, nur 1,5—3 Proz. Rohisopren erhalten zu haben, und weist ferner nach, daß dieses durch eine große Menge Trimethyläthylen verunreinigt ist. Es wurde nun gefunden, daß man Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen in viel besseren Ausbeuten als bei den bisherigen Verfahren erhalten kann, ferner daß Nebenprodukte nicht in dem Maße gebildet werden, wenn man nicht von Terpentinölen, sondern von monozyklischen Terpenkohlenwasserstoffen von der Art des Dipentens oder von hauptsächlich aus solchen bestehenden Gemischen ausgeht, und diesen Dämpfe nicht unter Atmosphärendruck der hohen Temperatur aussetzt (Journal of the Chem. Society 45 [1884] S. 74), sondern in verdünntem Zustande. Es seien also beispielsweise geeignete Kohlenwasserstoffe der er-

wendeter Art genannt: die natürlich vorkommenden, wie Limonen (Carven), sowie die synthetisch oder die durch Umlagerung von natürlichen Terpentinölen gewonnenen, wie synthetisches Dipenten. Die Verdünnung kann entweder durch Zusatz von indifferenten Gasen, wie Stickstoff, oder durch Druckverminderung erreicht werden. Der gute Verlauf der Reaktion wird durch einen Blick auf die Konstitutionsformel leicht verständlich, indem das Dipenten gemäß dem Spaltungs-Schema

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ CH \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH \\ | \\ CH_2{=}C{-}CH_3 \end{array}$$

glatt in zwei Moleküle Isopren zerfallen kann. Um günstige Ausbeuten zu erhalten, ist es ferner nötig, die Dämpfe nicht lange mit der hohen Temperatur in Berührung kommen zu lassen, sondern sie möglichst rasch nach stattgehabter Zersetzung aus dem Bereich der hohen Temperatur zu entfernen. Eine einfache und zweckmäßige Anordnung besteht darin, die hohe Temperatur durch einen mittels des elektrischen Stromes zum Glühen erhitzten Draht hervorzubringen. Man hat zwar derartige glühende Drähte schon bei der Ausführung von pyrogenen Reaktionen benutzt, doch wurde dabei stets der gewöhnliche Druck gearbeitet, während das vorliegende Verfahren immer mit verdünnten Dämpfen ausgeführt wird. Die Menge der gasförmigen Produkte ist, wenn die Dämpfe nur auf schwache Rotglut erhitzt werden, nur gering, die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe geht dann auch nur langsam vor sich. Die Aufspaltung der Terpenkohlenwasserstoffe unter Bildung von Isopren erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist, die Menge der gasförmigen Nebenprodukte wächst aber gleichfalls mit steigender Temperatur. Das erhaltene Rohisopren siedet bei 33—40° hauptsächlich bei 34 bis 35° unter Atmosphärendruck und besteht, im Gegensatz zu den nach früheren Verfahren erhaltenen Produkten fast völlig aus Isopren. Es soll zur Darstellung von künstlichem Kautschuk und zu chemischen Synthesen Verwendung finden.

Beispiele: I. Der Zersetzungsapparat kann aus einem senkrecht stehenden Messingrohr bestehen, in das, ohne die Wände zu berühren, eine lange Platinspirale eingeführt ist, die mit der Lichtleitung, einem Amperemeter und einem Widerstand in Verbindung steht. Die Metallröhre ist mit einem weiten, mit kaltem Wasser gefüllten Mantel umgeben, wodurch einerseits eine Kondensation der Dämpfe in der Röhre, anderseits eine Kondensation der Dämpfe in der Röhre verhütet werden kann. Das untere Ende der Metallröhre wird mit einer Reihe hintereinander geschalteter Vorlagen verbunden, deren letzte mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. In das andere Ende der Metallröhre wird unter Zwischenschaltung des Ansatzes eines Destillierkolbens eingeführt, der mit dem zu zersetzenden Kohlenwasserstoff beschickt wird. Vor Inbetriebsetzung wird der Apparat mit Stickstoff gefüllt und auf etwa 20 mm evakuiert. Dann wird der Destillierkolben mittels eines Wasserbades erhitzt und es werden die Kohlenwasserstoffe unter Durchleiten eines ganz schwachen Stickstoffstromes in die Metallröhre über die rotglühende Platinspirale geleitet. In den ersten mit Kältemischung gekühlten Vorlagen kondensieren sich höher siedende Kohlenwasserstoffe, die sonst zur Darstellung von Isopren verwendet werden können. In den nächsten Vorlagen kann durch Kühlen auf —80° Isopren verdichtet werden. Man kann so aus Limonen (Carven), Dipenten und ähnlichen Kohlenwasserstoffen eine Ausbeute von 60 Prozent und darüber an Isopren (Sp. 33—40°) erhalten. II. Der Zersetzungsapparat besteht aus einem ca. 60 cm langen Metallrohr (z. B. Messing, Nickel), dessen erstes und letztes Drittel mit einer Kühlschlange dicht umwunden ist und dessen mittleres Drittel in geeigneter Weise, z. B. durch ein Gebläse auf Rotglut erhitzt werden kann. Das Rohr ist in dem zu erhitzenden Teil mit einem geeigneten Füllmaterial (z. B. Platin, Nickelspähne oder Bimsstein) gefüllt, um die durchstreichenden Dämpfe rasch auf die erforderliche Temperatur zu bringen. Das Rohr ist einerseits mit einer Einlaßvorrichtung für die Terpenkohlenwasserstoffe, anderseits mit einer Reihe Kondensationsvorlagen und der Vakuumpumpe verbunden. In den von Luft befreiten, evakuierten und genügend geheizten Apparat läßt man die Terpenkohlenwasserstoffe langsam eintropfen. Die Ausbeute an Isopren steht der nach der Arbeitsweise des Beispiels I erhaltenen kaum nach, sie beträgt etwa 50 Prozent der Theorie und darüber.

Patent-Anspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dämpfe von monozyklischen Terpenkohlenwasserstoffen von der Art des Dipentens oder von hauptsächlich aus diesen bestehenden Gemischen in verdünntem Zustand auf höhere Temperaturen erhitzt. 2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdünnung der Dämpfe durch Druckverminderung bewirkt wird. 3. Ausführungsform des Verfahrens nach Ansprüche 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen der im verdünnten Zustande befindlichen Dämpfe durch einen elektrisch zum Glühen gebrachten Draht ausgeführt wird.

Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren oder eines Gemisches beider Substanzen aus Fuselöl. Otto Manasse in St. Petersburg. Deutsche Patent-Anmeldung Nr. 19339 vom 14. Mai 1912.

Der Isoamylalkohol, der Hauptbestandteil des Fuselöls, wird beim Durchleiten durch ein bis zur Rotglut erhitztes Eisenrohr unter Bildung von Butadien zersetzt. Diese Reaktion ist zuerst von Caventou (Annalen der Chemie 127, 93 (1863)) beobachtet worden und später durch Thiele näher studiert (Ann. d. Chem. 308, 337 (1899)). Wahrscheinlich kann die erste Phase dieser eigentümlichen Reaktion durch folgendes Schema ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH{-}CH_2{-}CH_2OH = H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH{-}CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

Darauf erfolgt die pyrogene Abspaltung von einem Molekül Methan aus dem gebildeten Methylcyclobutan; dieser Prozeß ist von einer Isomerisation in dem entsprechenden Kohlenwasserstoff mit einer offenen Kette begleitet, als Endprodukt entsteht das freie Butadien:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH = CH_2 \\ | \qquad | \\ CH = CH_2 \end{array} = CH_4 + \begin{array}{c} CH{-}CH_2 \\ \| \\ CH{-}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH \quad CH_2 \\ \times \\ CH \quad CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH = CH_2 \\ | \\ CH = CH_2 \end{array}$$

Arnreider hat versucht, den angegebenen Prozeß in seine einzelnen Stufen zu zerlegen. Zu diesem Zweck wurde der Isoamylalkohol zuerst einer Dehydratation unterworfen, entweder (nach Ipatjew) mittels Leiten seiner Dämpfe über die 400° erhitzten Aluminiumoxyd, oder vorher getrocknetem rotem Phosphor, oder er wurde mit Chlorzink oder ähnlichen Substanzen behandelt. Man erhielt zum Schluß ein Gemisch der Amylene, welches zwischen 30 bis 40° siedete, dessen Hauptbestandteil (ca. 90%) Amylen folgender Konstitution bildete:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH{-}CH = CH_2$$

Das erhaltene Amylen wurde darauf der Einwirkung sehr hoher Temperatur unterworfen; dabei konnte Arnreider eine sehr interessante Erscheinung beobachten: statt des nach Angaben von Caventou, Thiele und anderen Forschern zu erwartenden Butadiens entstand unter seinen Bedingungen der Reaktion ausschließlich Isopren in einer fast theoretischen Ausbeute; augenscheinlich wird bei pyrogenem Zerfall des Amylens nicht Methan (siehe oben), sondern zwei Atome Wasserstoff abgespalten. Diese Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!\!\begin{array}{c} C{-}CH = CH{-}CH_2 = CH_2 \\ | \\ H \\ H \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\!\!>C{-}CH = CH = CH_2$$

Die Darstellung von Isopren durch Erhitzen von Amylen (aus Amylalkohol) ist zwar schon bekannt (vergl. z. B. die französische Patentschrift 425 284); bei diesem bekannten Verfahren ist aber die Ausbeute sehr gering, es entstehen nur Spuren von Isopren.

Eine Reihe von Parallelversuchen hat ergeben, daß die Verteilung der hohen Temperatur im Reaktionsgefäß eine sehr wesentliche Bedeutung für die Ausbeute an Isopren hat: eine ausreichende Ausbeute an Isopren erhält man nur in dem Falle, wenn die Amylene durch einen Raum (z. B. ein Rohr) durchgeleitet werden, in welchem bis zur Rotglut auf elektrischem Wege erhitzte metallische Drähte, z. B. Platin oder besser Nickel, sich befinden.

Die Reaktion:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH{-}CH = CH_2 \rightleftarrows H_2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\!\!>C{-}CH = CH_2$$

ist augenscheinlich umkehrbar. Wenn der entweichende Wasserstoff abgeschieden wird, verschiebt sich die Reaktion vollständig von links nach rechts.

Den Dehydrogenisationsprozeß der Amylene durch Palladiumschwamm kann man mit der Dehydrogenisation der gesättigten zyklischen Verbindungen vergleichen. Offenbar erleichtert die Anwesenheit einer Äthylenbindung in der Ausgangssubstanz das Bestreben der zu bildenden (konjugierten System) durch Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff:

$$C_6H_{10}(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_8(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_6$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH{-}CH = CH_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\!\!>C{-}CH = CH_2$$

Beispiel

In die Mitte eines Reaktionsrohres von der Länge ½ Meter wird axial ein isolierter Stab eingeführt, der an beiden Seiten mit isolierten Sternen versehen ist, welche nach dem Typus der Tantallampe gebaut sind. Zwischen diesen beiden Sternen werden 4 bis 6 Windungen eines dünnen Platindrahtes (¹⁄₂₀ mm) gewickelt.

Das Rohr wird senkrecht aufgestellt. In das untere geschlossene Ende desselben werden die Amylene mittels eines Röhrchens mit Regulierhahn eingeführt. Die im Innern des Rohres sich befindenden Platindrähte (Totallänge ca. 1 Meter) werden ständig durch den Strom glühend erhalten (16 V. 1,8—2,1 A.). Die Amylene durchströmen nachdem sie diesen Teil des Apparates, welcher durch Asbest isoliert ist, passiert haben, in einen Rückflußkühler und einen Dephlegmator, dessen Temperatur durch einen Kühler auf 40° gehalten wird. Das entstandene Isopren wird durch das Ableitungsrohr des Dephlegmators in einen anderen Kühler abgeleitet, kondensiert und hier und dort in einem gekühlten Behälter aufbewahrt. [illegible] Gewicht [illegible] der Zufluß von Amylen reguliert die Reaktion bis zu Ende. Die [illegible] Amylene hat die Beobachtung gemacht, daß die mit

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> CH - CH = CH_2$$

isomeren Amylene unter denselben Bedingungen ebenso Isopren geben. In diesem Falle [illegible] daß die entsprechenden Allendkohlenwasserstoffe und ähnlichen Verbindungen in Isopren, z. B.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C = CH - CH_3 \rightarrow H_2 + \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C = C = CH_2 \right\} \longrightarrow$$

$$H_2 + \begin{matrix} CH_2 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C - CH = CH_2$$

Es wurde ferner gefunden, daß die Butylene, welche bei der Dehydration des Alkohols des Fuselöls neben den Amylen entstehen, bei der Einwirkung elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Palladiumschwamms Butadien liefern.

Diese Beobachtung gestattet es, unmittelbar von Fuselöl ohne vorherige Fraktionierung der Zwischenprodukte auszugehen. Die Mischung der Amylene und Butylene, welche unmittelbar bei der Dehydration des Fuselöls entsteht, wird der Wirkung eines elektrisch erhitzten Nickel- oder Platindrahtes, oder erhitzten feinverteilten Palladiums unterworfen und ergibt zum Schluß ein Gemisch von Isopren und Butadien.

Patent-Anspruch

Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren oder einem Gemisches beider Substanzen aus Fuselöl, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole des Fuselöls einzeln oder gemischt nach der Dehydration in entsprechende Kohlenwasserstoffe der Einwirkung elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Palladiumschwamms ausgesetzt werden.

Kupferseide aus Kuproid. In der Nr. 6 vom 15. März 1913 dieser Zeitschrift wurde über ein neues Kupferoxydammoniak-Verfahren gesprochen, das von einem auf elektrolytischem Wege nach einem Spezialverfahren hergestellten Kupferpräparat ausgeht, welches unter dem Namen „Kuproid" von der Firma Wunstermann & Jorges in Kalk a. Rh. in den Handel gebracht wird. — Das angeführte Verfahren hat den inzwischen wichtige Verbesserungen erfahren, und in mehreren Kunst- und Textilfabriken angewendet verdient weiter erwähnt zu werden. — Das erste Verfahren bezieht sich auf die Herstellung von Zelluloselösungsflüssigkeit, indem das unter „Kuproid" bezeichnete Kupferpräparat in Salmiakgeist unter Zufuhr von Sauerstoff in Ammoniak aufgelöst wird. Nach diesem Verfahren konnte in der entstehenden Lösung ein bestimmter Kupfergehalt nicht überschritten werden und das Lösungsvermögen dieser Flüssigkeit war ein nur diesem Kupfergehalt entsprechendes. Man wird aber bestrebt sein, einen höheren Wert darauf gelegt, möglichst hochprozentige Lösungen anzuwenden, da das Lösungsvermögen für Zellulose mit dem Kupfergehalt der Metallammoniakverbindung steigt. Versuche haben nun ergeben, daß es gelingt, Lösungen mit einem Maximum und nicht erreichten Kupfergehalt darzustellen, wenn man wie folgt verfährt: 1 Liter Ammoniak von 22° Bé wird bei niederer Temperatur mit 15 g Chlorammonium versetzt und in dieser Flüssigkeit [illegible] nach 150 g Kupferoxydul (Kuproid) eingebracht. Dies geht, besonders wenn gut gerührt wird, vollkommen und schnell in Lösung. Nachdem alles Kuproid aufgelöst ist, werden die Einhaltung der niederen Temperatur 1 l Natronlauge von 45° Bé (bei 15° C. gemessen) in dünnem Strahle und bei gutem Umrühren hineingeleitet. Die [illegible] Niederschlag löst sich, sofern die Flüssigkeit in der Kälte aufbewahrt wird, in 2 bis 3 Stunden vollständig ab. Die [illegible] Flüssigkeit, die einen [illegible] Kupfergehalt besitzt, [illegible] filtriert und löst Zellulose und Zucker in hohem Grade auf. Selbstverständlich sind die angegebenen Zahlen nur als Beispiele gedacht und es können die Mischungsmaße innerhalb weiter Grenzen verändert werden. Man kann z. B. mehr oder weniger Chlorammonium anwenden und die Kupfermenge dabei auf 300 pro Liter erhöhen. Zu bemerken ist, daß beim Eintragen von Chlorammonium in Ammoniakflüssigkeit die Temperatur nicht, beim Zugeben von Kuproid dagegen sofort wieder steigt und daß, wenn man eine gute Zelluloselösung erhalten will, die Temperatur während der ganzen Operation + 2° C. nicht übersteigen darf. Die mit Flüssigkeiten von so hohem Kupfergehalt dargestellten, hochkonzentrierten Zelluloselösungen ergeben in der Kunst-Textil-Fabrikation Produkte von bis jetzt nicht erreichter Stärke und Elastizität. F.

Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutsche Patentanmeldung B 63333 Kl. 12o, vom 15. März 1911.) Es wurde gefunden, daß man Diolefine von großer Reinheit und in guter Ausbeute erhält, wenn man Dihalogenparaffine oder Monohalogenolefine oder auch Halogenalkohole und deren Ester mit Substanzen erhitzt, welche aus genannten Verbindungen katalytisch Halogenwasserstoff oder bei Verwendung der Halogenalkohole bzw. deren Ester Halogenwasserstoff und Wasser bzw. die in den Estern enthaltenen Säuren abspalten. Wasserfreies Bariumchlorid [illegible] Baryumchlorid, Nickelchlorid, Bleichlorid, Tonerde usw. Um eine Wiedervereinigung des entstandenen Diolefins und des frei entweichenden Halogenwasserstoffs möglichst zu vermeiden, arbeitet man zweckmäßig unter vermindertem Druck und entzieht den aus dem Kontaktraum entweichenden Dämpfen den Halogenwasserstoff durch Absorption mit Lauge oder Kalkmilch oder dgl. Die nach vorliegendem Verfahren dargestellten Diolefine lassen sich insbesondere zur Gewinnung wertvoller Polymerisationsprodukte verwenden. Beispiele: I. Trimethyläthylendibromid $(CH_3)_2CBr - CHBr - CH_3$ wird im Vakuum von 15—20 mm verdampft und langsam über auf etwa 300° erhitztes Baryumchlorid geleitet. Die Dämpfe werden zunächst in einer Waschflasche mit verdünnter Lauge vom Bromwasserstoff befreit und alsdann in einer auf —80° gekühlten Vorlage verdichtet. Man erhält so Isopren von großer Reinheit in sehr guter Ausbeute. II. In gleicher Weise wird Isopren erhalten beim Überleiten von Trimethyläthylendichlorid $(CH_3)_2CCl - CHCl - CH_3$, 2, 4-Dibrom-2-methylbutan $(CH_3)_2CBr - CH_2 - CH_2Br$, 3, 4-Dibrom-2-methylbutan $(CH_3)_2CH - CHBr - CH_2Br$ über Bariumchlorid oder ähnlich wirkende Kontaktsubstanzen bei 20—30 mm Druck und Temperaturen von 300 bis 500°. III. Leitet man 3-Brom-2-methylbuten-(2) $(CH_3)_2C = CBr - CH_3$ bei 20—30 mm Druck und 400—500° über Tonerde, so erhält man reines Isopren. IV. Trimethyläthylenglycolchlorhydrin $(CH_3)_2C \cdot Cl - CH(OH) - CH_3$ wird bei 16 mm Druck und 350° über Tonerde geleitet. Das Destillat enthält neben Methylisopropylketon einen bei 32—33° siedenden Bestandteil, welcher Isopren ist. V. In analoger Weise wird der Essigsäureester von 3-Brom-2-methylbutanol-(1) $CH_2(OCOCH_3)$-$CH(CH_3)$-$CHBr \cdot CH_3$ beim Überleiten über Tonerde bei 30 mm Druck und 400° in Essigsäure, Bromwasserstoff und Isopren zerlegt. Als Beispiel für die Darstellung eines cyclischen Diolefins nennen wir die Umwandlung von Dipentendihydrochlorid [-dihydrobromid] in Dipenten. VI. Man leitet 2,3-Dibrombutan $CH_3 \cdot CH Br - CH Br \cdot CH_3$ vom S. P. [illegible] bei 11 mm, bei 300° und 40 mm Druck über entwässertes Baryumchlorid und erhält in guter Ausbeute Divinyl, das in einer mit Kohlensäure-Toluol-Mischung gekühlten Vorlage völlig kondensiert wird. VII. Es wird ein Gemisch verschiedener Hexylendibromide, wie es aus Petroleumfraktionen erhalten werden kann, bei 300° und 10—15 mm Druck über entwässertes Baryumchlorid geleitet. Man erhält ein rohes Hexadien vom Sdp. 60—70°. VIII. Das aus Normal-Pentan durch Chlorierung erhältliche Dichlorid wird bei etwa 300° unter einem Druck von ca. 15 mm über entwässertes Baryumchlorid als Katalysator geleitet. Man erhält so das 1-Methyl-3-butadien vom Sdp. 30—42°.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39 b. C. 24 659. Verfahren zur Polymerisierung von [illegible] Isopren. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, und Dr. Carl [illegible]. — 16. V. 11.

39 b. M. 43 478. Verfahren zur Darstellung eines harten plastischen Materials aus [illegible] Acetylcellulose. — Georg Meyer, Berlin-Schöneberg. — 26. XI. 10.

39 b. R. 31 601. Verfahren zur Herstellung einer [illegible] Masse. — Georges Raynaud, Paris. — 12. XII. 11.

39 d. R. 34 818. Verfahren zur Herstellung eines Produktes mit den Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. — Dr. Otto Röhm, Darmstadt. — 30. I. 12.

29 a. D. 47 438. Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel (Alkohol und Äther) durch Abkühlung der mit den Dämpfen beladenen Luft für Maschinen zum Spinnen von künstlichen Seide aus Nitrozellulose. — Messrs. [illegible] Baudelot, Reims, Frankr. — 12. VIII. 12.

29 b. B. 68 106. Verfahren zur Herstellung von matten, glanzlosen Gebilden wie Kunstfäden, Kunstseide, Haare, Bänder aus Zelluloselösungen. — Bernar [illegible], Charlottenburg. — 11. VIII. 12.

39 d. L. 11 347. Vorrichtung zum Imprägnieren von Kord. — John Lowe [illegible], London. — 16. IV. 12.

Verantwortliche Schriftleitung: Dr. R. Escales, Ebenstadt(?) in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg. Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Rasach (Berlin), Dr. A. Kiss (Pest), Arthur D. Little (Boston Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Mai 1913	[illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München [illegible]	3. Jahrgang Nr. 9

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

(Fortsetzung.)

Von H. Jentgen-Pilsen i. B.

Ist das Kollodium hinreichend entlüftet, so wird es durch Bronzeleitungen in den Spinnsaal gefördert. Bevor es in das kupferne Hauptrohr der Spinnmaschine tritt, wird es noch einmal durch ein gewöhnliches Druckfilter, das aus einer Siebplatte besteht, filtriert. Eine dreistufelige Druckpumpe drückt das Kollodium alsdann in das Spinnrohr. Von dem Hauptspinnrohr gehen Abzweigungen aus, welche die Kapillarröhren oder die Düsenköpfe tragen.

Beim Trockenspinnverfahren wendet man gewöhnlich Einzelkapillarröhrchen an. Bekanntlich besteht ein Kunstseidefaden aus 16—32 oder auch mehr Einzelfädchen. Für jedes Einzelfädchen ist auch eine Kapillare vorhanden, deren Durchmesser natürlich außerordentlich fein ist. Das Ausmessen dieser Kapillaren geschah früher ziemlich primitiv, indem man sie an ein weiteres Rohr anschmolz und dieses mit Wasser füllte. In einer Minute mußte eine bestimmte Anzahl Tropfen aus der Kapillare fallen. Wurde die Anzahl überschritten, so war sie zu weit (die Folge waren dicke und dadurch harte Faden gewesen), war die Anzahl zu gering, so war sie zu eng, wodurch Schwierigkeiten beim Spinnen infolge zu häufigen Fadenbruches usw. entstanden.

Heute wird natürlich der Durchmesser der Kapillaren von Glasbläser mikroskopisch gewonnen.

Eine letzte Filtration des Kollodiums geschieht noch unmittelbar vor dem Verspinnen, indem entweder vor den Kapillaren Seidengaze als Filtermaterial angebracht wird, oder ein Scheibchen Gaze in die Düsenkopfverschraubung eingespannt wird.

Diese letzte Filtration ist verhältnismäßig wichtig. Man sollte es kaum glauben, daß trotz all den vorausgehenden sorgfältigen Filtrationen noch Unreinlichkeiten im Kollodium sein könnten. Berücksichtigt man jedoch den geringen Durchmesser der Fadenöffnungen, die durch ein gequollenes, ungelöstes Fäserchen der Baumwolle oder durch ein solches von Filtermaterial augenblicklich verstopft werden können, wodurch ein Elementarfädchen nicht entsteht und infolgedessen der ganze Faden dünner wird, so kann man die Sorgfalt begreifen, welche dem Filtrieren zugewandt werden muß.

Kehren wir noch einmal zum Auflösungsvorgang zurück, so kommen als Lösungsmittel in der Kunstseidefabrikation nur Alkohol, Aether und Methylalkohol in Frage. Beim Trockenspinnverfahren kann Methylalkohol nur mit großer Vorsicht gebraucht werden, da es die Eigenschaft hat, die Seide bezw. das Kollodium nach dem Eintrocknen gern kalkig zu lassen. Auch beim Naßspinnverfahren ist dies zu beobachten, namentlich dann, wenn der Methylalkohol Azeton enthält. Aus Sparsamkeitsgründen muß die Verwendung von Aether möglichst eingeschränkt werden, weil einerseits Aether verhältnismäßig teuer ist, andererseits sich wegen seines hohen Dampfdruckes nur schwer wiedergewinnen läßt. Die Zusammensetzung der Auflösungsflüssigkeit ist in den einzelnen Fabriken verschieden und richtet sich naturgemäß auch nach der Art der Wolle und nach der ganzen Art und Weise der Nitrierung. Eine uns bekannte Fabrik, welche nach dem Naßspinnverfahren arbeitet, braucht auf 10 kg sehr dünnflüssig löslicher Wolle 28 kg Aethylalkohol, 12 kg Aether, 16 kg Methylalkohol, gesponnen wird mit 6—8 Atmosphären Druck. Eine andere Fabrik dagegen, welche ebenfalls in Wasser spinnt, braucht als Lösungsflüssigkeit 61,4 Aethylalkohol, 19,3 Methylalkohol und 14,3 Teile Aether, sie spinnt mit 4,5—8 Atmosphären Druck.

Die vollkommene **Wiedergewinnung** dieser teuren Lösungsmittel ist nun technisch unmöglich. Spinnt man naß, so geht ein großer Teil der Lösungsmittel in das Spinnwasser. Dieses wird in gut geleiteten Fabriken dadurch auf einen bestimmten Gehalt an Alkohol usw. gehalten, daß frisches Wasser ständig zufließt, ein Teil des Fällbades aber ständig abfließt und in Rohrleitungen mit dem von den Faden abtropfendem Fällbad der Destillationseinrichtung zugeführt wird. Steigt nämlich der Gehalt des Fällbades an Lösungsmittel über 10 %, so bilden sich die Faden nicht schnell genug und es tritt ein Verkleben ein, welches den Faden hart und unansehnlich macht.

Auch die auf Blechbobinen aufgewickelten Faden enthalten noch sehr viel Lösungsmittel. Um dieses wieder zu gewinnen, werden die Bobinen in Trommeln ca. 10 Minuten oder eine Viertelstunde gedämpft. Die

Dämpfe werden durch einen Kühler kondensiert. Die Destillation des Fällbades selbst geschieht in den bekannten großen Kolonnenapparaten, die ohne Blase permanent arbeiten. Trotz aller Verbesserungen und Bemühungen auf dem Gebiete der Wiedergewinnung ist es bis heute unmöglich, mehr als 68—70% des Lösungsmittels wieder zu gewinnen. Namentlich das teuerste Lösemittel, der Aether, geht fast vollständig verloren. Wenn auch Methylalkohol für sich allein schon Kollodiumwolle auflöst und es im Grunde am einfachsten wäre, nur diesen zu gebrauchen, so ist dieses in der Praxis nicht durchführbar. Abgesehen davon daß die Qualität der Seide sich verschlechtern würde, ist auch der Preis des Methylalkohols, der für Deutschland der Kontrolle der Holzverkohlungsindustrie Konstant unterliegt, zu hoch, so daß das Lösungsmittel das 94% Methylalkohol enthält, wie es Mitscherling in „Kunststoffe" 1912, Seite 264 vorschlägt, in der Praxis kaum Eingang finden dürfte.

Wie man aus dem Gesagten ersehen kann, werden die Herstellungskosten der Chardonnetseide stark durch den Preis des Lösungsmittel beeinflußt. Zur Zeit (Anfang Dezember 1912) kostet Aethylalkohol (96%iger) ca. 82 Mk. per 100 kg, Methylalkohol 90 Mk. per 100 kg, Aether 119 Mk. per 100 kg. Wie sehr sich die Verhältnisse verschlechtert haben, ersieht man daraus, daß im Jahre 1909 Alkohol per 100 Liter mit 36,40 Mk., Aether mit 56,51 Mk. bezahlt wurden. Interessant ist eine aus diesem Jahre stammende Unkostenberechnung einer der größten Fabriken, die nach dem Trockenspinnverfahren arbeitete. Die Berechnung ist eher etwas zu niedrig als zu hoch gehalten, sie bezieht sich auf die Herstellung eines Kilogramms im Großbetriebe.

Rohmaterial	Mk.	6,31
Hilfsmaterial	„	0,30
Kraft und Licht	„	0,55
Löhne	„	2,41
	Mk.	9,57

Hiervon gehen ab für die Wiedergewinnung von Alkohol und Aether 0,68 Mk., es bleiben demnach 8,89 Mk. Hierzu kommen noch für Saläre und Generalunkosten 0,53 Mk., für die Abschreibungen 0,37 Mk. Demnach betragen die Herstellungskosten 9,79 Mk. Heute sind aber die Herstellungskosten bedeutend höher infolge der allgemeinen Steigerung der Preise für die Rohmaterialien sowie der Arbeitslöhne. Zu berücksichtigen ist auch, daß in den letzten Jahren keine derart einschneidenden Verbesserungen gemacht worden sind, welche die Herstellungskosten hätten beträchtlich sinken lassen.

Merkwürdigerweise ist die Tatsache, daß ein Gemisch von Alkohol und Benzol (sogenanntes vor doppelt rektif. Handelsbenzol) Kollodiumwolle in der Wärme glatt auflöst, in den Kreisen der Kunstseidetechniker kaum bekannt. Ich habe mit Gemischen, die bis an 70% Benzol enthielten, bei 80 Grad Kollodiumwolle von 11,6% Stickstoff klar gelöst und hieraus Fäden gesponnen, die allen Anforderungen genügten. Sollte sich das Verfahren in der Technik im großen durchführen lassen — unangenehm bleibt immerhin das Erwärmen —, so würden die Herstellungskosten wesentlich verbilligt werden, obschon das Benzol augenblicklich sehr teuer ist und der Marktpreis zurzeit 30 Mk. per 100 kg beträgt.

Gesponnen wird, wie bereits erwähnt, entweder durch Kapillarröhrchen oder durch Spinndüsen. Letztere haben beim Naßspinnverfahren allgemeine Aufnahme gefunden. Die Herstellung dieser Düsen war bis vor kurzer Zeit noch durch ein Patent geschützt. Sie geschieht, indem man in der Längsrichtung eines Glasstabes dünne Platindrähte einschmilzt, deren Durchmesser den zukünftigen Düsenöffnungen entsprechen. Dieser Stab wird in einzelne Plättchen zerschnitten, welche alsdann als Boden in kleine Glaszylinder eingeschmolzen werden, derart, daß ein fingerhutförmiger Körper entsteht, aus dem die Platindrähtchen durch Königswasser gelöst werden. Abgesehen vom Durchmesser der Düsenöffnungen ist auch die Bodenstärke der einzelnen Düsen konstant zu halten, da schon geringe Abweichungen den Weg, welchen das Kollodium durch die engen Oeffnungen machen muß, verlängern oder verkürzen, wodurch der Querschnitt der Fäden verändert wird. Die Düsen kosten zurzeit 2—2,50 Mk. per Stück. Sie haben den Uebelstand, daß bei geringen Druckschwankungen oft auch ohne jede äußere Ursache der Boden platzt, so daß ihr Abgang verhältnismäßig groß ist. Moderne Metalldüsen habe ich noch in keiner Nitroseidenfabrik angetroffen. Die beliebte Verwendung von Platin ist allerdings ausgeschlossen, da bei dem verhältnismäßig hohen Spinndrucke des viskosen Kollodiums diese massiv hergestellt werden müßten. Schwierigkeiten bereitet immer die Reinigung der Glasdüsen, welche im Gegensatz zu Metall, namentlich Platindüsen, die schnell ausgeglüht werden können, nur auf chemischem Wege durch Auskochen mit Säure gelingt. Schwenkdüsen, wie sie in modernen Fabriken heute angewandt werden, sowie Titerpumpen und Zwirnvorrichtungen scheinen keinen Platz in der Chardonnetkunstseidefabrik zu finden. Der Grund hierfür ist mir unerklärlich. Vielleicht liegt es daran, daß die früheren Konstruktionen, die sich allerdings sehr schlecht wegen ihrer technischen Mängel bewährt haben, die Fabriken nicht nur von einer Anschaffung, sondern auch von weiteren Versuchen abgeschreckt haben, sehr zu Unrecht, denn heute hat man Klappdüsen mit Zwirnvorrichtung und Titerpumpen zur Verfügung, die zwar die Spinnmaschinen erheblich verteuern, dafür aber bedeutend an Arbeitslöhnen sparen.

Nach dem Dämpfen werden die Bobinen getrocknet. Das Trocknen selbst muß mit aller Vorsicht geschehen, damit die Fäden nicht zu trocken werden, da sie sonst sich infolge ihrer elektrischen Eigenschaften nur schwierig verzwirnen lassen. Zu trockene Fäden stoßen sich gegenseitig ab, infolgedessen wird der Abfall, der beim Zwirnen entsteht, bedeutend größer. Außerdem ist wohl zu beachten, daß die Fäden noch explosiv sind und elektrische Spannungen gegebenenfalls zu einer Entzündung Anlaß geben können.

Das Zwirnen bezweckt dem Faden einen sog. Vordraht zu geben, der durch 80—100 Umdrehungen per laufenden Meter erzielt wird. Die eigentliche Zwirnung des Fadens geschieht erst viel später, nachdem der Faden denitriert, gebleicht und gefärbt ist, in sog. Effektzwirnereien. Während die Kunstseidefabriken früher das gebleichte Produkt verkauften und die weitere textiltechnische Verarbeitung dem Käufer überließen, sind in letzterer Zeit die größeren Fabriken dazu übergegangen, das Färben und Effektzwirnen in eigenem Betriebe zu unternehmen. Da dieses den kleineren Fabriken wegen ihrer geringeren Produktion unmöglich ist, wird auch die Stellung dieser den größeren Fabriken gegenüber wesentlich geschwächt. Abgesehen von einzelnen Bobinen, deren Seide durch Unachtsamkeit und Fahrlässigkeit beschädigt wurde, ist die Seide so, wie sie in den Zwirnsaal gelangt, durchschnittlich einwandfrei, soweit der ganze Fabrikationsprozeß bis dahin normal verlaufen ist. Erst im Zwirnsaal beginnen die Fehler, welche die Seide später in Sekunda- und Tertia-Ware bezw. Abfall klassieren. Es ist natürlich darauf zu achten, daß der Abfall der fast

nur in der Zwirnerei entsteht, keinen zu großen Prozentsatz ausmacht.

Das Zwirnen selbst findet durchgehends auf Ringzwirnmaschinen statt, da der Faden von den leichten Blechbobinen direkt abgezogen werden kann, ohne daß er vorher, wie dies bei den Glasbobinen noch der Fall ist, umgespult zu werden braucht.

Nach dem Zwirnen werden die Spulen abgehaspelt und gebunden. Zwirnen sowie Haspeln und Abbinden (Fitzen) geschieht von weiblichen Arbeitskräften, die im Akkord arbeiten. Nach meinen Erfahrungen ist es aber vorzuziehen, wenn namentlich in der Zwirnerei im Tagelohn in Verbindung mit einem Prämiensystem gearbeitet wird, da hierdurch viel weniger Sekundaware entsteht. Hierbei eine scharfe Kontrolle auszuüben, ist indessen sehr schwer, da sich erst in der letzten Arbeitsphase der Sortierung herausstellt, wieviel Sekundaware auf die einzelne Charge entfällt.

Die Menge Abfall, die jede Arbeiterin pro Tag macht, kann man schon leichter kontrollieren und durch Strafbestimmungen und dergl. auf ein erträgliches Maß reduzieren, wenn auch alle möglichen Wege versucht werden, um den Seidenabfall auf irgendeine Art und Weise unauffällig verschwinden zu lassen.

Die Seide wird in Strangform denitriert. Die Vorschläge, welche gemacht worden sind, die Seide schon auf den Bobinen zu denitrieren, haben sich in der Praxis nicht bewährt.

Das Denitrieren selbst ist lange ein Schmerzenskind der Kunstseidefabrikanten gewesen. In einer Unmenge von Patenten sind Verfahren beschrieben und geschützt worden, welche das Denitrieren verbessern und verbilligen sollten. Die meisten sind aber nach mehr oder weniger eingehenden Erprobungen in der Praxis wieder sang- und klanglos verschwunden. Große Hoffnungen hatte man sich seinerzeit auf das Verfahren nach Richter gemacht. Meine diesbezüglichen Versuche zeigten aber bald, daß die Seide zu stark von den Kupfersalzlösungen angegriffen wurde. Meines Wissens ist das Verfahren auch nirgendwo in der Praxis eingeführt worden.

Als Denitrierbad wendet man heute 5 prozentige Natriumsulfhydratlösung sowie Schwefelkalziumlösung an. Setzt man zu letzterer geringe Mengen bestimmter Salze, so arbeitet dieses vorzüglich, ohne die Seide, wenn sie nicht zu lange im Bade gelassen wird, zu schwächen. Worauf eigentlich die eigentümliche, regulierende bezw. mäßigende Wirkung dieser Salze zurückzuführen ist, ist mir selbst nicht erklärlich; ich kann nur vermuten, daß sich hierbei gewisse Kontaktwirkungen äußern.

Beim Arbeiten mit Schwefelkalziumlösung entsteht Ammoniak sowie Schwefelammonium. Das Denitrieren wird deshalb unter guten Abzügen vorgenommen, wobei schwefelsaures Ammoniak und Schwefelammonium als Nebenprodukte gewonnen werden. Auch dadurch werden die Herstellungskosten weiterhin verbilligt. Das Schwefelammonium ist, wie bereits bemerkt, namentlich auf den fertig denitrierten Faden von schädlicher Wirkung, indem es diesen schwächt. Infolgedessen bedarf die Denitrierung einer ständigen, scharfen Ueberwachung, damit die Seide rechtzeitig aus dem Bade herausgenommen wird.

Die Ueberwachung geschieht durch analytische Kontrolle des Denitrierbades. Vor Beginn der Denitrierung muß das Bad so stark sein, daß 1 ccm etwa 29—30 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung verbraucht. Nachdem die Seide etwa 2 Stunden denitriert wurde, wird eine Probe des Bades wieder titrimetrisch untersucht. Dies wiederholt man nach einer Viertelstunde. Falls die Differenz nicht mehr als 0,4 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung beträgt, gilt die Denitrierung als beendet. Andernfalls muß noch $^1/_4$ Stunde gewartet werden. Zuletzt ist darauf zu achten, daß der gesamte Schwefelniederschlag, der sich bei Beginn der Denitrierung auf den Fäden bildet, im Verlauf des Prozesses sich aber wieder in der Schwefelkalziumlösung auflöst, von den Strängen verschwunden ist, so daß sich weder Flecken noch Streifen zeigen. Zeigen sich aber solche noch nach Beendigung der Denitrierung, so müssen die streifigen Stränge für sich in ein normales, frisches Denitrierbad eingesetzt werden. Der Titerrückgang ist bei einer solchen Operation unbedeutend, etwa 4—6 ccm Jodlösung, so daß dieses Bad nach entsprechendem Zusatz von Schwefelkalzium für eine neue frische Operation dienen kann.

Die fleckigen Stränge werden in einem gebrauchten noch warmen Denitrierbade (welches also möglichst reich an Schwefelammonium ist) rasch einige Male umgezogen bis zum Verschwinden der Schwefelflecke.

Im allgemeinen hat als Norm zu gelten, daß es vorteilhaft ist, bei möglichst niedriger Temperatur mit möglichst geringen Zusätzen zu arbeiten und die Seide nicht überflüssig lange im Denitrierbade zu lassen.

Der Gehalt des Denitrierbades sinkt bei richtiger Ausnützung des Bades derart, daß 1 ccm des Bades 13—14 ccm^3 $^1/_{10}$ Normaljodlösung verbraucht.

Infolge der starken Anreicherung an Schwefelammonium ist es leider nicht möglich, ein einmal gebrauchtes Bad durch Zusatz von frischer konz. Schwefelkalziumlösung wieder aufzufrischen. Die Seide würde dann derart angegriffen, daß sie geradezu auseinander fiel. Die gebrauchten Bäder müssen deshalb direkt auf die Gewinnung der Nebenprodukte hin verarbeitet werden, worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann. Es sei nur noch bemerkt, daß diese Gewinnung von Nebenprodukten nicht immer lohnend ist, im Gegenteil zuweilen noch Kosten verursacht, aber dann unbedingt notwendig ist, wenn man nicht weiß, wohin man die Denitrierbrühen ableiten soll.

Das Denitrieren geschieht vielfach in Tongefäßen. Leider springen diese leicht, da das Denitrieren in der Wärme bei etwa 50—55° vorgenommen wird. Besser sind deshalb aus armiertem Eisenbeton hergestellte Gefäße, die im Gegensatz zu hölzernen Kufen von dem Bade nicht angegriffen werden. Unangenehm sind allerdings die etwas rauhen Wände des Betons, wodurch die Seide bei unachtsamem Hantieren leicht beschädigt werden kann. Am besten verkleidet man deshalb die Wände mit Porzellankacheln.

Die denitrierte Seide wird gebleicht, gefärbt und geprüft, worauf weiterhin noch eingegangen wird.

Das K u p f e r o x y d a m m o n i a k v e r f a h r e n hat heute seine eigentliche Blütezeit hinter sich. Wenn es auch nie völlig vom Markte verdrängt werden kann wie die Chardonnetseide, so hat es doch mit der starken Konkurrenz der Viskoseseide zu kämpfen. Für gewisse Zwecke ist glücklicherweise die Kupferseide wegen ihres etwas glänzenden, härteren Glanzes besser geeignet als die Viskoseseide, also namentlich dann, wenn es auf starke Effekte ankommt, wie bei Litzen, Borten u. dgl.

Die Kupferseide wird hauptsächlich von den Elberfelder Glanzstoff-Fabriken sowie ihren Tochtergesellschaften hergestellt und auf den Markt gebracht. Es ist dieser Fabrik nicht nur gelungen, als erste Kupferseide hergestellt zu haben und ihr Verfahren im Laufe der Zeit auf eine hohe technische Vollendung zu bringen, sie hat sich auch gegenüber allen Konkurrenzbestrebungen auf der Höhe zu halten verstanden, allerdings nicht zum mindesten dadurch, daß sie ihre Vormachtstellung auf das energischste ausnutzte.

Die E l b e r f e l d e r G l a n z s t o f f f a b r i k e n arbeiten nach dem sogenannten Kälteverfahren, wobei die Baumwolle in der Kälte in Kupferoxydammoniaklösung gelöst wird.

Interessanter sind die neueren Verfahren, die von Linkmeyer und Foltzer ausgearbeitet wurden. Nach Linkmeyer arbeitet die Glanzfäden A.-G. in Petersdorf im Riesengebirge, nach Foltzer die Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. in Groß-Auheim bei Hanau. Die beiden letztgenannten Fabriken haben ihren Aktionären bisher noch wenig Freude gemacht. Die Schuld dürfte aber weniger an den Verfahren selbst als an mangelnder betriebstechnischer Erfahrung liegen. Ueberhaupt wird in betriebstechnischer Beziehung noch sehr viel gesündigt. Zur Illustrierung zwei Beispiele aus meiner Praxis, die ich noch beliebig vermehren könnte. So war in einer Fabrik ein Reißwolf zum Lockern der Wolle, die bekanntlich in Ballen stark zusammengepreßt bezogen wird, eine vollständig unbekannte Vorrichtung; das Auflockern wurde von zwei Arbeitern besorgt, die die Wolle auseinanderzupften. Eine andere Fabrik bezog ungebleichte Wolle, die sie dann in eigenem Betriebe bleichte, obschon sie nur ein ganz geringes Quantum Seide täglich produzierte. Wie unrationell ein derartiges Verfahren ist, liegt auf der Hand. Solche und ähnliche Sünden können aber das beste Verfahren unrentabel machen.

Linkmeyer will Kunstseide auf folgende Weise herstellen:

Die vom Bleichen noch feuchte Wolle wird auf einer Pappmaschine in Schichtenform gebracht und 420 Kilo feuchte Wolle, die einem Trockengewicht von ca. 135 Kilo entspricht, mit einer Lösung von 196 kg Kupfersulfat in 2000 l Wasser vermischt. Hierzu kommen 150 l Natronlauge von 1,365 spez. Gewicht. Im Holländer wird alsdann die Wolle und die Blaumasse gut durcheinandergemischt und nach dem Einfüllen in Säcken unter hydraulischen Pressen stark gepreßt und getrocknet.

Zur Herstellung der Zelluloselösung wird der Sackinhalt, der aus Zellulose und Kupferhydroxyd besteht, in einer eisernen Trommel mit Ammoniak und etwas Lauge ca. 10 Stunden gerührt und nötigenfalls mit Wasser bis zur Herstellung der gewünschten Viskosität verdünnt. Alsdann wird Zucker oder Glukose zugesetzt und hierauf die Lösung unter einem Druck von 3 Atm. durch drei eiserne Filterpressen mit je 10 Platten filtriert. Als Filtermaterial dient feiner weißer Sand zwischen feinen eisernen Drahtnetzen.

Beim Spinnen werden Schwenkdüsen angewandt. Als Fällbad dient Schwefelsäure von 22 Bé; neuerdings soll aber warme Lauge angewandt werden.

Wie man sieht, ist das Verfahren von Linkmeyer ziemlich kompliziert. Die Auflösung der Wolle läßt sich viel einfacher gestalten und ist es durchaus nicht nötig, das Kupferhydroxyd in bezw. mit der Faser selbst zu erzeugen sowie im Holländer die ganze Masse durchzumischen, um eine verbesserte Löslichkeit der Wolle zu erzielen. Kupferhydroxyd, Wolle, Ammoniak und Lauge in den entsprechenden Verhältnissen miteinander und unter Rühren gemischt ergibt eine völlige Lösung der Wolle in dem gebildeten Kupferhydroxydammoniak. Das Verfahren nach Linkmeyer hat übrigens noch den Nachteil, daß es schwer hält, die Masse von dem durch chemische Umsetzung entstehenden Natriumsulfat zu befreien. Ein Gehalt an Natriumsulfat setzt aber bekanntlich die Lösefähigkeit des Kupferoxydammoniaks ganz bedeutend herab.

Linkmeyer hat aber das Verdienst, zuerst erkannt zu haben, welchen Einfluß ein geringer Zusatz gewisser organischer Körper, namentlich von Kohlehydraten auf die Haltbarkeit der Zellulose-Kupferoxydammoniaklösung ausübt. Während die Lösung ohne Zusatz im höchsten Falle drei Wochen haltbar ist, und sich hierauf unter starkem Rückgang der Viskosität zersetzt, besitze ich eine nach Linkmeyer hergestellte Lösung, die Zucker enthält, schon seit zwei Jahren, ohne daß sie ihre ursprünglichen Eigenschaften, wie sich aus einem vor kurzem unternommenen Spinnversuch ergab, im geringsten geändert hatten.

Eine zuckerhaltige Lösung, auf einer Glasplatte ausgebreitet, trocknet vollständig klar und durchsichtig auf, während sie ohne Zuckerzusatz einen matten, körnigen, undurchsichtigen Film ergibt.

Den Gebrauch der Glasbobinen hat auch Linkmeyer umgangen. Die Fäden werden nach seinem Verfahren auf Aluminiumbobinen aufgewickelt. Das Metall der Wickelbahn ist durchlocht und auf der Winkelseite mit einem Tuchstreifen überzogen. Die bewickelten Bobinen werden zu einer Röhre zusammengesetzt und alsdann von innen und außen mit Wasser bespritzt. Hierdurch wird ein gründliches Auswaschen viel eher erzielt als durch einfaches Ueberrieseln mit Wasser, da hierbei auch die unteren Lagen sofort mit frischem Wasser in Berührung kommen.

Einfacher als Linkmeyer stellt man Kupferseide nach dem Verfahren der Hanauer Kunstseidefabrik dar.

Auch die Hanauer Kunstseidefabrik geht von Kupfersulfat aus, fällt aus der Lösung Kupferhydroxyd, vermischt diesen mit Baumwolle unter Zusatz einer entsprechenden Menge Ammoniak, setzt wie Linkmeyer Zucker hinzu, saugt den überschüssigen Ammoniak ab, verdünnt Wasser auf die gewünschte Viskosität und verspinnt den Faden durch kapillare Einzelröhrchen. Der gesponnene Faden wird auf Glasbobinen aufgewickelt, zur Entfernung des Kupfers mit Säure ausgewaschen, dann mit Wasser ausgesüßt, getrocknet und nachher auf einfach konstruierten Spulmaschinen auf Holzrollen umgespult, die dann auf eine Etagenzwirnmaschine gebracht werden. Der Faden wird alsdann gezwirnt, gebleicht und versandfähig gemacht. Eine sehr große Rolle spielt auch in der Herstellung der Kunstseide nach dem Kupferverfahren die Frage nach der Wiedergewinnung von Kupfer und Ammoniak.

Theoretisch müßte es zu erreichen sein, daß alles Kupfer und Ammoniak wieder gewonnen wird, obschon dieses natürlich in der Praxis sich nicht durchführen läßt. An der Frage der Wiedergewinnung dieser teueren Materialien dürfte es auch liegen, daß die Hanauer Kunstseidefabrik bisher noch keinen Gewinn gebracht hat.

Es dürfte vielleicht nicht uninteressant sein, wenn im folgenden gezeigt wird, wie die Herstellung von Kupferseide zur Zeit im Großbetriebe erfolgt.

(Fortsetzung folgt.)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

(Fortsetzung.)

Von Gerhard Hübener

Einen unzweifelhaften Fortschritt bedeuten die neuerdings in den Handel gekommenen metallisierten Ballonstoffe, bei denen der Stoff auf der äußeren Seite mit einer dünnen Metallschicht überzogen wird. Zu diesem Zweck wird der aus der Spreadingmaschine kommende Stoff mit Metallpulver eingestäubt, welches auf der weichen Gummischicht festklebt und nachher im Kalander festgewalzt und geglättet wird. Als Metall benutzt man ausschließlich Aluminium, das leicht und gegen den Sauerstoff der Luft sowie Feuchtigkeit beständig, auch

gegen Kautschuk, Schwefel und die üblichen Füllmittel unempfindlich ist. Ein metallisierter Ballonstoff läßt das Wasser glatt ablaufen, reflektiert das Licht einschließlich der ultravioletten Strahlen und verhindert so die oxydierende Wirkung der ersteren sowie die verhängnisvolle allenfallsige Erwärmung der Ballonhülle durch die

II. Gummierung. Für die Gummierung der Ballonstoffe kommen nur sehr wenig und zwar die besten Rohgummisorten in Betracht; am meisten eignet sich der feinste Hevea-Kautschuk, welcher unter der Bezeichnung Para fine hard cure gehandelt wird. Derselbe stammt von alten Bäumen, ist gut geräuchert und in stets gleichmäßiger Qualität im Handel zu haben. Es ist bei der Unterscheidung von Para fine soft cure und Para fine hard cure von den übrigen Parasorten besonders wichtig. hard cure ist durch stärkere Räucherung erzielt und zeichnet sich dadurch aus, daß die einzelnen Kautschuklagen sich leichter voneinander trennen lassen; soft cure bildet etwas homogenere Ballen mit schwerer Trennbarkeit der einzelnen Lagen. Der Qualitätsunterschied zwischen diesen beiden Sorten ist aber nicht bedeutend. Als Para entrefine oder medium bezeichnet man minder gut geräucherte Ballen, die zum Teil Einschlüsse von Milchsaftserum enthalten. Als Para coarse oder sernamby bezeichnet man die in den Figelinhas, Kolabassen und sonstigen Arbeitsgefäßen in reichlicher Menge zurückbleibenden Reste, die nicht durch Räuchern koaguliert werden, dazu kommen noch jene Mengen, die beim Zapfen am Baum direkt koagulierten; diese Rückstände von Kautschuk werden zu flachen Kugeln und Streifen zusammengeklebt. Noch minderwertiger ist der Abfall der beiden Sorten, der zu Klumpen geformt als Negerkopf (negrohead, cabeça de negro) gehandelt wird. Diese geringen Parasorten, sowie afrikanische Kautschuke, z. B. aus dem Kongogebiet oxydieren infolge ihres Gehaltes an Fermenten sehr schnell; sie dürfen daher für Ballonstoffe keine Verwendung finden. Ein Teil des guten Parasorte kann jedoch durch stark geräucherte Plantagen-Sheets oder durch von Hevea-Sorten stammenden Peruvian balls ersetzt werden, doch darf der Ersatz höchstens 40% vom Gesamtkautschukgewicht betragen und muß bei der Vulkanisation hierauf entsprechend Rücksicht genommen werden, um unangenehme Folgen zu vermeiden. Beide Gummisorten nämlich, besonders Peruvian balls, benötigen bei gleicher Heizung einen größeren Zusatz von Schwefel. Ein Beimischen von soft cure Para oder Weak Para, die nicht von einheitlicher Beschaffenheit sind, oder von minderwertigen Gummisorten wie Peruvian Tails und einheimischer Guayule ist durchaus zu verwerfen, da diese sich nicht gleichförmig heizen, also bei der Vulkanisation nachher windliche Schwierigkeiten verursachen und auch nach einiger Zeit leicht verharzen.

Bevor der im Handel befindliche Rohkautschuk aber zur Herstellung der Streichmasse verwendet werden kann, muß er erst durch einen Waschprozeß von seinen Verunreinigungen wie Sand, Rindenstückchen etc. befreit werden. Bei den guten Parasorten ist nun der Waschverlust sehr gering, da sie infolge der sorgfältigen Koagulierung und Trocknung über Rauch das reinste Material, welches der Wildkautschukproduktion entstammt, darstellen. Die geringeren Parasorten und die meisten Afrikaner sind jedoch stark von solchen Fremdkörpern durchsetzt, so daß eine vollständige Entfernung derselben äußerst schwierig ist. Zum Zwecke der Reinigung werden die großen Kautschukstücke zunächst entsprechend zerkleinert und kommen dann in große, mit warmem Wasser von 50° C. gefüllte Waschbottiche, in



Fig. 3. Waschwalzwerk 400×500 mm mit Ringschmierlagern (Paul Troester, Hannover-Wülfel)

denen sie ungefähr drei bis fünf Stunden verbleiben und von den gröbsten Verunreinigungen befreit und auch etwas plastischer gemacht werden. Zu langes und starkes Erwärmen würde den Kautschuk zu sehr erweichen und seiner Qualität schaden, er würde den „Nerv“ verlieren, außerdem würde sich der Schmutz sehr schwer aus dem weichen Material abscheiden. Von hier passiert der Kautschuk in ofenfallen zerkleinertem Zustand die Waschwalzen, in denen er vollständig ausgequetscht und zerrissen wird, da die Walzen sich gegeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit drehen. Die Waschwalzen bestehen aus einem nebeneinanderliegenden Walzenpaar — seltener aus drei Walzen, — die mit Riffelungen versehen sind. Ueber den Walzen führt ein Rohr her, aus dem während des Waschens aus mehreren Oeffnungen ständig Wasser auf den Kautschuk und die Walzen fließt, das ersteren kühlt und die mechanischen Verunreinigungen herausund fortspült. Der Kautschuk passiert ein ganzes System solcher Walzenpaare, deren Abstand immer enger und deren Riffelungen immer feiner werden und bei dem letzten Paare schließlich ganz wegfallen, so daß zuletzt der Kautschuk zu einem dünnen „Fell“ erhalten wird. Vielfach erfolgt noch vor dem Passieren der letzten Walze eine Behandlung des Kautschuks in einem Holländer. Dieser ist ähnlich wie der bei der Papierfabrikation verwendete, die mit großen Rollen, mit Schaufeln

ausgestatteten Walzen des Holländers beseitigen noch die letzten anhaftenden Reste von den durch die Waschwalzen in kleine Teilchen zerrissenen Kautschukmembranen. Durch die genannten Prozesse wird das Produkt von Sand, Pflanzenresten, Humus, Stoffasern, Gerbstoffen, Alkaloiden, Salzen etc. befreit und man erhält den „gewaschenen Rohkautschuk". Das **Trocknen** des gewaschenen Kautschuks geschieht entweder in großen, gut ventilierten und durch Dampfheizung erwärmten Trockenböden oder in Vakuumkammern. Im ersteren, meist angewandten Falle, werden die „Felle" auf rund gehobelten Holzbalken in Abständen von 10 bis 15 cm aufgehängt. Durch Ventilatoren wird dann ein Luftstrom parallel zu den Fellen entweder von Seite zu Seite, oder von unten nach oben hindurchgeleitet werden.

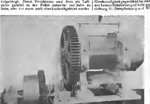


Fig. 1. Waschwalzwerk mit 3 gerieften Hartgußwalzen 260:160 mm (Paul Troester, Hannover-Wülfel).

Der Trockenboden ist zweckmäßig möglichst geräumig und dunkel, damit die schädliche Einwirkung des Tageslichtes auf die Qualität verhindert wird. Bei gut eingerichteten Trockenböden läßt sich in 4 bis 10 Tagen ein vollkommen trockenes Produkt erzielen. Die **Vakuumkammern** haben allerdings den Vorteil, daß die Felle in 1—2 Stunden trocken sind, jedoch nur scheinbar, da die Entfernung des durch Quellung aufgenommenen Wassers aus dem innersten Innern wegen der getrockneten äußeren Oberflächen nur sehr schwierig und nicht vollständig gelingt, außerdem ist bei der größten Vorsicht und peinlichsten Bedienung eine Qualitätsschädigung nicht zu vermeiden. Um schnellere Trocknung auf den Böden zu erzielen, ist es mitunter zweckmäßig, die Felle sofort, wenn sie vom Waschwalzwerk kommen, zunächst in einer Zentrifuge auszuschleudern, da die Hauptmenge des Wassers an der Oberfläche des Kautschuks haftet. Zentrifugen dürfen jedoch nur zum Vortrocknen benutzt werden und man soll dann nur wenige Felle kurze Zeit im Apparate belassen, zum Nachtrocknen müssen die Felle noch entsprechend lange Zeit auf dem Boden oder in der **Trockenkammer** aufgehängt werden und zwar können die aus Para und anderen festen Sorten bestehenden Felle vorteilhaft auf 4 Meter abgelängt und aufgehängt werden, ohne daß sie während des Trocknens abreißen und zur Erde fallen.

Nach dem Waschen und Trocknen kommt der nunmehr technisch reine Rohkautschuk in den Mischraum, wo er mit zweckentsprechenden Zusatzstoffen und wenn die Mischung zur Heißvulkanisation bestimmt ist, mit dem hierzu erforderlichen Schwefel vermischt wird. Das innige Vermengen der einzelnen Bestandteile geschieht auf dem **Mischwalzwerk**. Dieses besteht aus zwei horizontal nebeneinanderliegenden und sich mit ungleicher Geschwindigkeit gegeneinander drehenden Walzen, welche aus bestem Schalenhartguß hohl gegossen, mit einer Vorrichtung für Dampfheizung und Wasserkühlung versehen und an der Ballenfläche rauh gedreht sein sollen. Eine der Walzen ist in den Ständern verschiebbar gelagert, so daß der Abstand reguliert werden kann. Die innige Vermengung wird dadurch ermöglicht, daß der Kautschuk in den erwärmten Walzen durch das Quetschen und Kneten erweicht und die Fähigkeit annimmt, gepulverte Substanzen aufzunehmen. Das Mischen wird nur so lange fortgesetzt, bis die Füllstoffe im Kautschuk gleichmäßig verteilt sind und die Masse homogen geworden ist, da ein zu langes Walzen der Zähigkeit des Rohkautschukes schaden würde. Aus dem gleichen Grunde ist ein zu starkes Erhitzen der Mischung zu vermeiden, in solchen Fällen müssen die Walzen durch Kühlen auf die richtige Temperatur gebracht werden. Als Mischungen haben sich nach **Chnarol**[1]) in der Praxis folgende bewährt:

Mischung A zur Erzielung der Gasdichte.

Hard cure fine Para	4,000 kg
Paraffin, Schm. P. ca. 56°	0,030 „
Schwefel, doppelt gesiebt	0,400 „
Magnesium oxyd., dopp. ges. (Magnesia usta)	0,170 „
	4,600 kg

Mischung B zur Erhöhung der Zerreißfestigkeit des Gewebes.

Hard cure fine Para	4,000 kg
Paraffin, Schm. P. ca. 60°	0,040 „
Magnesiumkarbon. dopp. gesieb. (Magnesia alba)	2,600 „
Magnesiumoxyd „ „ (Magnesia usta)	0,360 „
Schwefel lain	0,400 „
	7,400 kg

1) G.-Ztg. Jahrg. 26, Nr. 22.

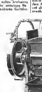
Mischung C zur Erzielung der Gasdichte bei kalt vulkanisierten Stoffen,

Hard cure fine Para	4 000 kg
Paraffin Schm. P. ca. 60°	0,050 „
	4 050 kg

Da die zum Gummieren von Geweben in Betracht kommenden Mischungen noch dem Mischprozeß wieder gelöst werden müssen und nicht wie bei Mischungen im allgemeinen üblich nach dem Vorarbeiten, Formen als direkt der Vulkanisation unterworfen werden, so sind beim Mischen ganz bestimmte Vorschriften zu befolgen, welche Chittel für seine vorstehenden Rezepte folgendermaßen angibt.

„Zum Mischen und Homogenwalzen der Zusammenstellungen wähle man ein Mischwerk von ungefähr ein Meter Walzenlänge. Die Mischungen sollen höchstens 8 kg Kautschukgewicht haben und die einzelnen Bestandteile müssen jeder für sich in sauberen Gefäßen abgewogen werden.

Bei der Mischung „A“ wird der Para in genügender Menge auf die heißen Mischwalzen gelegt und ca. 1½ Stunden ordentlich und gleichmäßig geknetet und gewalzt. Dann wird der Gummi auf eine Puppe gerollt und einige Zeit zur Seite gelegt, um abzukühlen. Man kühlt nun die Walzen gleichfalls, bis dieselben nur noch gut handwarm sind, und mischt den Gummi zum zweiten Male auf das Mischwerk. Läuft er glatt und glänzend auf der vorderen Walze, so gibt man das Paraffin zu, indem man dieses auf der hinteren, leeren Walze lang sam mit der Hand abschmilzt. Ist das gesamte Paraffin in dem Kautschuk, so mischt man gut durch, rollt wieder auf Puppe und legt diese zur Seite, um ganz abzukühlen. Nach ungefähr 1½ Stunden wird der Gummi zum dritten Male auf die nicht zu warmen Walzen aufgelegt, und wenn er glatt anliegt, beginnt man den Schwefel langsam mit der Hand einzustreichen. Es dürfen sich dabei keine größeren Mengen auf der Gummiauflage fest-



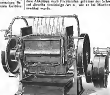


Fig. 5. Waschmaschine (Werner & Pfleiderer Cannstatt).

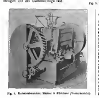


Fig. 4. Universalmischer (Werner & Pfleiderer (Vorderansicht).

setzen, damit das feine doppelt gesiebte Schwefelpulver nicht zu Knoten zusammengepreßt wird. In gleicher Weise wird nach dem Schwefel das Magnesiumoxyd eingemischt.

Bei der Mischung „B“ verfährt man ebenso, bis das Paraffin gut durchgemischt ist. Anstatt dann den Gummi aufzurollen und fortzulegen, mischt man alles Magnesiumkarbonat und -oxyd ein. Erst wenn dieses tadellos eingemischt ist, rollt man auf eine Puppe und legt den Gummi zum Abkühlen weg. Es ist wichtig, das Magnesium hierbei vor dem Schwefel zuzusetzen, da das trockene und leichte Material sich langsam einmischt, auch die Mischung steif macht und dadurch und durch das lange Walzen der Gummi sehr heiß wird. Würde der Schwefel dann gleich zugegeben, so läge die Gefahr nahe, daß die Vulkanisation des Kautschuks schon auf der Walze eingeleitet würde. Also erst nach dem Abkühlen nach 1½ Stunden gibt man den Schwefel auf dieselbe vorsichtige Art ein, wie es bei Mischung A erwähnt wurde.

Bei Mischung C braucht man natürlich den Gummi nicht zum dritten Male auf die Walzen zu nehmen.“

Um Gewebe durch Streichen mit einer Gummischicht überziehen zu können, ist es zunächst erforderlich, die Gummimischung soweit in Lösung zu bringen, daß sie als dünne Paste auf den Stoff aufgestrichen werden kann. Als Lösungsmittel wird in diesem Falle meistens Benzol oder besser Benzin angewendet, da beide Mittel den Gummi gut lösen, dann selbst wieder leicht verdunsten und der Preis entsprechend mäßig ist. Die Lösungsbenzine müssen vor allem wasserfrei und dürfen nicht durch Eisenoxyd vom Rost der Versandfässer verunreinigt sein. Da Wasser und Rost sich infolge ihrer spezifischen Schwere zu Boden setzen, ist es ratsam, die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit der Ruhe von oben abzuschöpfen. Der Siedepunkt der Lösungsbenzine soll nicht unter 70° C und nicht über 100° C liegen. Besonders der über 100° C siedende Anteil darf 5% nicht übersteigen, da sonst die Trockenplatte der Spreadingmaschine zu stark erhitzt werden muß und man trotzdem nicht sicher ist, ob alles Lösungsmittel verdunstet ist. Ein vollständiges Verdunsten des Lösungsmittels ist aber unbedingt erforderlich, da die geringsten zurückgebliebenen Mengen bei der Vulkani-

samt gasen und die Gasdichte des Stoffes bedeutend herabsetzen. Häufig wird auch auf recht schnelles Arbeiten gesehen und die Verdampfung erzwungen. Das ist absolut zu verwerfen, denn bei jeder schnellen Verdampfung bilden sich Bläschen, der Gummi löst sich vom Stoffe los und erhält dadurch Fehlstellen, die später den starken Gasdruck nicht aushalten. Die gestrichenen Gewebe müssen demnach, je nach der Beschaffenheit des Lösungsmittels, die Wärmeplatte so langsam passieren, daß das Lösungsmittel Zeit genug hat bis zum letzten Rest vollständig zu verdampfen. Aus diesem Grunde hat auch jede Spreadingmaschine die Einrichtung, mit drei, auch oft mit vier Geschwindigkeiten zu arbeiten.

Die fertige Mischung lagern zu lassen ist zwecklos, sie soll mit dem Quellungsmittel beim Zusammenbringen mit demselben Raumtemperatur besitzen, da der eingewalzte Schwefel sonst leicht auskristallisiert. Ist dies der Fall, so darf die Kautschukmasse keinesfalls mehr zur Gummierung von Ballonstoffen verwendet werden.

angemittelt. Lange und zwischen warmen Walzen gekneteter Gummi braucht viel weniger Benzin, als wenig und kalt gewalzter Gummi.

III. Gummierung. Sind die Gummilösungen fertiggestellt, so wird der zu gummierende Stoff auf die Streichmaschine, den Spreader, aufgelegt, nachdem er, wie vorher bereits erwähnt, sorgfältig und ohne Falten auf die hierfür bestimmte Holzwalze aufgewickelt war, und das Gummieren der Ballonstoffe kann beginnen. Die zum Gummieren von Ballonstoffen verwendeten Spreadingmaschinen müssen in einem hellen, staubfreien und luftigen Raum stehen, ihr Fundament soll fest sein und die Räder des Getriebes am zweckmäßigsten aus gefrästen Schrauben oder Chevrons Zahnrädern bestehen, damit der Gang der Maschine möglichst ruhig ist und schädliche Bewegungen oder Stöße vermieden werden. Jeder Stoß und jede Unregelmäßigkeit im Gang der Maschine läßt den Kautschukteig in dickeren oder dünneren Lagen zwischen Messer und Walze durch und



Fig. 7. Waschtrog der „Universal Waschere" von oben gesehen.

Fig. 8. Vakuum Trockenschrank (E. Pahlberg, Berlin).

Das Lösen geschieht nun in der Weise, daß die Mischung, nachdem sie gut und homogen durchgewalzt und auf dünnen Platten ausgezogen ist, möglichst fein zerkleinert und kalt, resp. bei Raumtemperatur in Rührwerken solange mit dem Lösungsmittel verrührt wird, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist. Als Maschinen zum schnellsten und rationellen Lösen der Gummimischung verwendet man Rührwerke oder Knetmaschinen. Durch letztere wird das Lösungsmittel in die Mischung eingeknetet, während bei ersteren nur langsam jedesmal die obere durchweichte Schicht durch das Rühren abgelöst wird. Ein Heißlaufen der Knetmaschine ist zu vermeiden, da dieses ein Auskristallisieren des Schwefels zur Folge haben kann. Es ist ratsam, von derselben Gummimischung eine dünne und eine dicke Lösung herzustellen, da die ersten Striche möglichst vollkommen in die Poren des Stoffes eindringen sollen und hierzu eine dünne Lösung besser geeignet ist, als eine dicke, während bei dem Doublieren des Stoffes, d. h. bei dem Zusammenlegen zweier gummierter Stoffseiten die beiden Teile auch gut zusammenkleben müssen, wozu eine möglichst konzentrierte Gummilösung geeigneter ist als eine dünne. Bei Herstellung der beiden Lösungen ist zu beachten, daß der Gummi durch das Walzen auf der Mischwalze wesentlich beeinflußt wird und seine Qualität verändert. Je länger nämlich Gummi auf der Walze bearbeitet wird, um so geringer wird seine Elastizität und um so größer seine Klebrigkeit. Gleichzeitig verändert sich aber auch sein Verhalten zu Lö-

verursacht die sogenannten Querstriche in der ganzen Breite des Stoffes, ebenso müssen die Lager der Gummiwalze und der Transporttrommel genau zentriert sein. Vor allem aber muß der Gummibezug der Streichwalze vollkommen rund abgedreht sein, da im anderen Falle ebenfalls Querstriche erzeugt werden, die sich dann bei jeder Walzenumdrehung in gleichen Abständen immer wiederholen. Ebenso wichtig ist, daß die Gummiwalze in ihrer Längsrichtung genau auf das polierte Streichmesser eingeschliffen ist, da die Gummimasse sonst der Länge nach in verschiedenen Stärken aufgetragen und die sogenannten Längsstreifen durch die ganze Länge des Stoffes erzeugen würde. Auch muß der Gummibezug eine ganz bestimmte Härte haben. Ist der Bezug zu hart, so werden die Knoten des Gewebes zu stark abgedrückt, daß dasselbe an dieser Stelle geschwächt wird, ist er dagegen zu weich, so drückt sich das Gewebe in den Gummi ein, die Walze verliert ihre Rundung und die Kautschukauflage wird ungleich. Ferner muß das Messer der Maschine so geschliffen sein, daß es die Kautschukmasse gut abstreift und gleichmäßig aufträgt; die Gummilage darf nicht von der Rückseite des Messers teilweise aufgenommen werden, da diese Aufgenommene, wenn es ein bestimmtes Quantum erreicht hat und halb eingetrocknet ist, von dem glatten den gummierten Stoff abgelöst und mitgenommen wird. Die so entstehenden Erhöhungen müssen unbedingt wieder entfernt werden, dies geschieht entweder mit einem angefeuchteten Taschenmesser oder auch durch Anleuch-

ten mit dem Lösungsmittel und nachheriges Abschaben. Diese Erscheinung kommt nun aber nicht immer von einer falschen Einführung des Messers, sondern wird manchmal auch durch dessen Schrägstellung verursacht. Die Transporttrommel der Streichmaschine muß sauber bezogen und die Führungsrollen unter der Maschine müssen rein und leicht beweglich sein. Die Wärme der Heizplatte muß so bemessen sein, daß am Ende der Maschine fast alles Lösungsmittel verdunstet ist, wovon man sich leicht an der Transporttrommel durch den Geruch überzeugen kann. Jedenfalls darf die Maschine nicht zu heiß sein, da dann das Lösungsmittel aus der Kautschukmischung gewaltsam entweicht und, wie bereits erwähnt, der Dichtheit des Stoffes enorm schadet.

Bevor man nun mit dem Streichen beginnt, muß man darüber klar sein, wie der Stoff kombiniert werden soll. Dementsprechend wird das Gewebe nach der verlangten Kraftleistung eingeteilt, das Gewicht spielt dabei eine weniger wichtige Rolle. Ebenso müssen das Gewicht der Kautschukauflagen bei den einfachen, zweifachen oder dreifachen, parallel oder diagonal doublierten Ballonstoffen je nach der gewünschten Gasdichte und der vorgeschriebenen Außen- oder Innengummierung genau zusammengestellt sein. Unter Innengummi ist die Kautschuklage verstanden, welche zum Schutze des Gewebes gegen schädliche Beimengungen des Füllgases dem Inneren des Ballons zugewendet ist. Außengummi ist die Außenschicht, welche zum Schutze des Gewebes gegen äußere Witterungseinflüsse dient. Zwischengummi endlich ist die Kautschukauflage, welche hauptsächlich dazu dient, die Gewebe gasdicht zu machen, und nur manchmal den Zweck hat, zwei Gewebeschichten mit

Fig. 9. Gummifell-Trockenapparat (Baum. Schilde G. m. b. H., Hersfeld).



Fig. 10. Mischwalzwerk (H. Berstorff, Hannover).

einander zu verbinden, wie bei dreifachen Stoffen. Vor dem Streichen müssen die Gewebe vor allen Dingen gut getrocknet sein; es geschieht dies entweder dadurch, daß man sie in besonderen Trockenräumen aufhängt, oder mehrere Male bei geheizter Trockenplatte die Streichmaschine passieren läßt, oder endlich auf einer besonderen Trockenmaschine trocknet. Der erste Strich wird nun mit der geschmeidigen Gummilösung ausgeführt, damit, wie gesagt, die Maschen des Stoffes und die Poren der Faser von dem Gummi vollständig durchdrungen werden und so ein späteres Ablösen der Gummischicht wirksam verhindert wird. Der Stoff läuft von der Rolle, auf der er aufgewunden war, über eine Gummiwalze, auf der ein Messer auf der Oberseite bei nahe aufliegt. Der Abstand des Messers von der Walze ist je nachdem wie stark die Gummischicht werden soll, verstellbar. Es ist ratsam, denselben möglichst eng einzustellen, jedoch nicht so stark, daß das Gewebe Länge leidet. Keinesfalls aber darf das Messer zu weit offen sein, weil dann zu viel Gummimasse aufgetragen wird und die Verdunstung des Lösungsmittels infolgedessen sehr erschwert wird. Man kann rechnen, daß ein Stoff, dessen Quadratmeter ca. 90 g wiegt, beim ersten Strich 8—10 g Gummi bezogen auf Trockengewicht pro Quadratmeter aufnimmt. Wird mehr Mischung aufgestrichen, so ist das Messer entweder zu weit offen, oder die Lösung ist zu dick. Vor dem Messer liegt die zu einem Brei angerührte Gummimischung auf der mit Gummi bezogenen Streichwalze. Der beim Rollen mit einer Gummischicht bestrichene Stoff gleitet alsdann über die lange, durch Dampf erwärmte Bahn, wodurch ein Verdunsten des Lösungsmittels erreicht wird, und wird dann trocken wieder selbsttätig auf eine zweite Rolle aufgerollt. Die nächsten Striche erfolgen unter Benutzung der dickeren Gummilösung in der Weise, daß jeder neue Strich immer zu dem vorangegangenen in entgegengesetzter Richtung geführt wird, so daß sich die Striche begegnen; das Gewebe wird nach jedem Strich „gestürzt". Es sei hier noch besonders auf die Vermeidung der schadhaften Quer- und Längsstriche hingewiesen, die natürlich bei jedem Stürzen des Stoffes an eine andere Stelle zu liegen kommen, da man, wenn überhaupt, nur in höchst seltenen Fällen annehmen kann, daß eine dicke Lage des einen Striches gerade auf eine dünne des vorangegangenen zu liegen kommt und so die Stärke der Gummierung an allen Stellen ausgleicht.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Kenntnis der Azetylzellulose.

Von Prof. Dr. A. Herzog.

[Mit 3 Originalmikrophotogrammen und 1 Diagramm.] (Schluß.)

II. Verhalten bei der Dehnung. Ein interessantes Verhalten zeigt die Azetylzellulose bei der Dehnung. Werden Azetatfäden unter mit Hilfe der von Ambronn[1]) angegebenen Vorrichtung gedehnt, so läßt sich feststellen, daß sie solange außerordentlich rasch auf Zug reagieren und zwar in gleichem Sinne wie Fäden aus Glas, Gelatine usw. Derartige Beobachtungen[2]) sind bei Benutzung vermögender Gipsplättchen (am besten Rot I) sehr leicht an der Änderung der Höhe und des Charakters der Interferenzfarben anzustellen. Schon ein leichter Zug auf den vorher im Mikroskop eingestellten Faden reicht hin, um eine deutliche Erhöhung der Interferenzfarbe zu bewirken. Der zuerst in Subtraktionsfarben leuchtende Faden geht sehr rasch durch neutrales Rot I (Gipsgrund) in Additionsfarben der 2. Ordnung über. Das gleiche gilt auch von Beanspruchungen durch Biegung. Die konvexen, also auf Zug beanspruchten Teile erfahren eine starke Erhöhung, die konkaven, d. h. gedrückten Teile eine auffallende Erniedrigung der ursprünglichen Polarisationsfarbe. Ich muß allerdings bemerken, daß nicht alle Kunstfäden aus Azetylzellulose zur Vornahme derartiger Versuche geeignet sind. Ältere Fäden befinden sich zumeist unter +45° schon in Addition, lassen also bei der Dehnung nur eine Erhöhung der Polarisationsfarbe, nicht aber eine Änderung in der allgemeinen Lage der wirksamen Elastizitätsellipse erkennen.

Fig. 7.

Auffallenderweise sind alle Fäden aus Azetylzellulose gerade in der Zone ihrer stärksten Dehnbarkeit, d. i. in jenem Stadium, in dem nahezu die gesamte Reißarbeit zur Dehnung verbraucht wird, optisch fast unempfindlich. Zum Beweise dessen sei hier eine Tabelle (II) eingeschaltet, welche die zahlenmäßigen Belege hierfür enthält. Der in ihr dargestellte Fall ist einer größeren Versuchsserie als Typus entnommen. Die Beobachtung der Interferenzfarbenänderung erfolgte bei allen Versuchen unter dem horizontal gestellten Polarisationsmikroskop, während der in einem Schopperschen Präzisionsfestigkeitsprüfer mit hydraulischem Antrieb vertikal eingespannte Faden auf Festigkeit und Dehnung beansprucht wurde. Die Einspannlänge betrug in allen Fällen 10 cm. Bei der Untersuchung wurden aber nur die mittleren Fadenteile berücksichtigt und von diesen wiederum nur die Flächenteile, da die gleichzeitige scharfe Beobachtung verschiedener Fadenstellen aus experimentell-technischen Gründen nicht möglich war. Bei den Versuchen wurde auf folgendes Rücksicht genommen: Nach je 1 Prozent Dehnungszunahme, die am Festigkeitsprüfer abgelesen wurde, erfolgte die Feststellung der hierfür erforderlichen Zeit in Sekunden, sodann die Ablesung der gerade stattfindenden Belastung des Fadens und schließlich wurde die Höhe bezw. der Charakter der auftretenden Interferenzfarbe für die Flächenteile der Faser bestimmt. Selbstverständlich war die Orientierung des benutzten Gipsplättchens Rot I eine solche, daß dessen längere Achse mit der Fadenrichtung, also der Vertikalen zusammenfiel. Die Schwingungsrichtung der Nicols ging unter + und − 45° zur Fadenrichtung.

Fig. 8.

Fig. 9.

Ich bemerke noch, daß der in Tabelle II behandelte Faden ursprünglich einen Durchmesser von 0,267 mm aufwies, und daß die Reißgeschwindigkeit 0,26 mm pro Sekunde betrug.

Wie nun aus der Tabelle und der nach ihren Angaben angefertigten graphischen Darstellung (Fig. 10) deutlich hervorgeht, reagierte der Faden bei einer Dehnung von 0—1% ausgezeichnet auf Zug, d. h. es trat sofort eine namhafte Erhöhung der Polarisationsfarbe bis Gelb I ein (das unter + 45° orientierte Gipsplättchen erhöhte

[1]) Ambronn, Anleitung zur Benutzung des Polarisationsmikroskops. 1892.

[2]) Möglich wäre aber für den vorliegenden Zweck zu besonders einfachen Ansprüchen genügt auch die folgende Vorrichtung. Ein dünnes Brettchen aus Objektträgergröße wird in der Mitte rund ausgeschnitten und an den Schmalseiten je ein Nagel befestigt. Der auf Dehnung zu prüfende Faden wird zuerst an dem linken Nagel festgeknüpft und am anderen Ende freihändig gezogen, wobei der rechte Nagel als Führung dient. Bevor stärkere Dehnungen angewandt werden ist es allerdings nötig, das Brettchen zu fixieren und den Faden scharf einzustellen. Zur Vermeidung von Verschiebungen wird das Brettchen von den Objektklammern des Mikroskoptisches festgehalten.



diese Farbe auf Gelb II), bei 2—17 % Dehnung blieb der Zug optisch vollständig wirkungslos und erst zwischen 18 und 20 % war wieder eine schwache Erhöhung der Interferenzfarbe zu beobachten.

Tabelle II

Interferenzfarbe des Fadens mit Gipsplättchen + 45°	Charakter der Interferenzfarbe	Dehnung in mm ungef. %	Dehnung Zeit in Sekunden	Zeitdifferenz in Sekunden	Belastung in g	Anmerkungen
Orange I	Subtraktion	0,0	0	0	0	
Rot I Indigo II Blau II Blaugrün II Grün II	Neutral Addition „ „ „	0—1			50 100 150 200 250	Dehnung und Zeit nicht genau ermittelbar
Gelbgrün II Grüngelb II	„ „	1	60	60	350 400	
Gelb II	„	2	90	30	450	
„	„	3	105	15	[illegible]	
„	„	4	110	10	[illegible]	
„	„	5	115	5	[illegible]	
„	„	6	120	5	[illegible]	
„	„	7	125	5	[illegible]	
„	„	8	130	5	[illegible]	
„	„	9	135	5	[illegible]	
„	„	10	141	6	[illegible]	
„	„	11	145	5	[illegible]	
„	„	12	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
„	„	13	155	5	[illegible]	
„	„	14	165	10	[illegible]	
„	„	15	175	10	[illegible]	
„	„	16	180	5	[illegible]	
„	„	17	190	10	[illegible]	
Dunkelgelb II	„	18	195	5	[illegible]	
„	„	19	200	5	[illegible]	
„	„	20	210	10	[illegible]	
„	„	21	220	10	[illegible]	
„	„	22	230	10	[illegible]	
Orange II	„	26	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Der Faden reißt

An der graphischen Darstellung ist besonders gut zu sehen, daß die optische Unempfindlichkeit in ein Stadium fällt, in dem die gesamte Kraftarbeit zur Dehnung verbraucht wird. Bei der starken Dehnbarkeit des Azetylzellulosefadens (20 %) lag die Vermutung nahe, daß die optische Unempfindlichkeit bei kräftigem Zug entstanden sei infolge der Querkontraktion, d. h. der verringerten Fadendimension und der dadurch bedingten geringeren optischen Dicke sei. Der Zunahme der Doppelbrechung durch Dehnung stünde nach dieser Vorstellung eine ebenso große, durch Querkontraktion bedingte Abnahme entgegen. Eine nähere Ueberlegung ergab jedoch die vollständige Haltlosigkeit dieser Annahme. Nach Schwendener[1])

Fig. 11.

bei ein Gipsplättchen, das zwischen gekreuzten Nicols die Polarisationsfarbe Grau I gibt, eine Dicke von 7—8 μ. Wie man sich leicht überzeugen kann, geben 4 solcher Plättchen im gleichen Sinne übereinandergelegt, die Polarisationsfarben Gelb I, d. h. die Farbe unserer Azetylzellulosefäden bei einer Dehnung von 2—17 %. Weiter ist zu bemerken, daß der Faden bei einer Dehnung um je 1 % seiner ursprünglichen Länge eine Querkontraktion seines Durchmessers um 0,19—0,21—0,23 % erfährt. Diese Grenz- bezw. Mittelwerte habe ich auf Grund von 40 Einzelmessungen erhalten. Danach entspricht sonach einer Dehnung von 0 % der Fadendurchmesser von 267,0 μ,

„ „ „ 2 „ „ „ „ 265,5 „

„ „ „ 17 „ „ „ „ 257,5 „

Der Fadendurchmesser ist sonach bei 17 % Dehnung um 8,4 μ kleiner wie bei einer Dehnung von 2 %. Nach dem eben Gesagten entsprechen aber 8,4 μ an Azetylzellulose 1,01 μ an Gips. Durch die starke Dehnung von 2 auf 17 % hat demnach die optische Dicke des Fadens nur um ca. 1 μ (auf Gips bezogen) abgenommen. Es braucht nun sicherlich keiner besonderen Worte, um einzusehen, daß eine derart geringfügige Abnahme der optischen Dicke für unser Auge gänzlich wirkungslos ist. Weichen doch die einzelnen Gips- und Glimmerplättchen, die von den ersten optischen Firmen bezogen werden, um weit mehr als 1 μ in der Dicke voneinander ab! Man vergleiche hierüber die Ausführungen in Dippels bekanntem Handbuche „Das Mikroskop“. Von einer Kompensation der durch Spannung bewirkten höheren Doppelbrechung durch die geringere Dicke des kontrahierten Fadens kann sonach keine Rede sein.

Die Erklärung der angegebenen anormalen Verhältnisse ergibt sich in einfacher Weise aus folgenden Versuchen: Werden Fäden aus Azetylzellulose mit Hilfe des Ambronnschen Apparates auf etwa 10 Proz. gedehnt und in gedehntem Zustande festgehalten, so läßt sich feststellen, daß im Verlaufe weniger Sekunden die anfangs beobachtete Polarisationsfarbe einen deutlichen Rückgang erfährt, der nur in der großen Plastizität des Materials begründet sein kann. Bei sehr rascher Dehnung findet, wie man sich leicht überzeugen kann, stets eine deutliche Steigerung der Interferenzfarbe statt. Ambronn[2]) machte schon im Jahre 1888 an Fäden aus mäßig gedehntem Kirschgummi die Beobachtung, daß die durch Dehnung bewirkte Doppelbrechung nach und nach einen Rückgang erfährt, der sich durch Sinken der Polarisationsfarbe bemerkbar macht (z. B. von Blau II auf Gelb I). Nach seiner und Schwendeners[3]) Ansicht streben hierbei die anisotropen Teilchen einem bestimmten Gleichgewichtszustande zu, in dem sie noch im gespannten Zustande eine Drehung erfahren. Offenbar findet auch beim langsam gedehnten Faden aus Azetylzellulose ein analoger Ausgleich in der Doppelbrechung statt. Was an höherer Doppelbrechung durch Dehnung gewonnen wird, geht eben durch Drehung der anisotropen Teilchen im entgegengesetzten Sinne verloren. Bei starken Dehnungen kann schließlich die erhöhte Doppelbrechung nicht sofort durch die Rückdrehung der Teilchen ausgeglichen werden.

Interessant ist auch das Verhalten der gespannten Fäden bei gewöhnlicher mikroskopischer Betrachtung. Dehnt man den unter dem Mikroskop eingestellten Faden ziemlich stark aus (etwa um 10 Proz. seiner ursprünglichen Länge), so nimmt man wahr, daß die mittleren Teile des noch festgespannten Fadens eine deutliche Zusammenziehung in der Längsrichtung erleiden. Bei weiteren Dehnungen treten häufig sehr feine Querrisse auf, die immer deutlicher werden, bis schließlich an einer Stelle der Faden reißt. Die Querrisse sind auch nachträglich bei der mikroskopischen Prüfung der in Canadabalsam

[1]) Sitzungsberichte d. kgl. Pr. Akad. d. Wissensch. 1889, Bd. XVII.

[2]) Berichte d. Deutschen Bot. Gesellschaft. 1889. Jahrg.

[3]) Sitzungsberichte d. kgl. Pr. Akademie d. Wissensch. 1889, XVIII.

eingebetteten Federströedes wegen ihres Luftgehaltes deutlich sichtbar. Die Kontraktion läßt sich übrigens auch nach Anbringen kleiner Tuschmarken auf dem Faden sehr gut verfolgen.

III. Einfluß von Wasser und anderer Flüssigkeiten auf die mechanischen und optischen Eigenschaften

Wie ich bereits bei früheren Gelegenheiten[1]) nachgewiesen habe, werden Fäden aus Azetylzellulose schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur in der Festigkeit ungünstig beeinflußt. Dies gilt sowohl für Azetatseide, ein noch für grobe roßhaarähnliche Fäden. Im allgemeinen haben die Versuche gelehrt, daß die Festigkeitsverminderung bei feinen Fäden wesentlich größer ist als bei groben. Zahlreiche Prüfungen, die ich im Verlaufe der letzten Jahre angestellt habe, führten zu folgenden Durchschnittsergebnissen:

	Festigkeitsverlust durch Befeuchten in %
Kunstseide aus Azetylzellulose	45
Roßhaarersatzmaterial	23

Dieses Verhalten, welches in noch viel höherem Maße bei den übrigen Kunstseidenmaterialien beobachtet werden kann, ist deshalb verwunderlich, weil die Azetylzellulose keine nachweisliche Quellung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur erleidet. Da die Festigkeit auch nach dem Austrocknen der befeuchteten Fäden die gleiche ist wie ursprünglich, kann es sich hierbei auch sicherlich nicht um bleibende chemische Zersetzungen der Azetylzellulosefaser handeln. Quellungen können erst bei höheren Temperaturen mit Sicherheit nachgewiesen werden. So konnte ich unter anderem bei 130° eine Quellung von 17,3% bei 150° eine solche von 28,6% feststellen.

Eigenartig ist auch das optische Verhalten der Fäden beim Erhitzen mit Wasser. Im Polarisationsmikroskop läßt sich hierbei folgendes beobachten: Ursprünglich ist die Faser nach dem ohne Gangunterschied — 45° in Subtraktion, beim Erhitzen in Wasser geht sie aber sehr rasch in Addition über, um beim Erkalten alsbald in die Subtraktionsstellung zurückzukehren. Die von Hause aus quergestellte Elastizitätsellipse geht also beim Erwärmen in eine längsgestellte über, um beim Erkalten rasch in die Querlage zurückzugehen. Da die Quellung bis 100° nicht bedeutend ist und außerdem Änderungen in der Fadendicke und unseren Struktur beim Erkalten nicht zu beobachten sind, ist anzunehmen, daß es sich hierbei um vorübergehende chemische Spaltungen handelt, die beim Erkalten größtenteils wieder rückgängig gemacht werden. Hierfür spricht auch der Einfluß des Erwärmens auf die Festigkeit des Fadens, die innerhalb Temperaturen bis 100° eine Steigerung erfährt.

Um über die Festigkeitsänderungen sämtlicher trocken und feucht erhitzter Azetylzellulose zahlenmäßige Unterlagen zu erhalten, wählte ich einen größeren Strang Acetatroßhaar aus, zerschnitt ihn in etwa 15 cm lange Stücke und unterwarf je 50 dieser Schnittlinge teils trockener, teils feuchter Hitze. Im ersten Falle wurde das Erhitzen der Fäden in einem mit Thermoregulator versehenen gewöhnlichen Luftheizschrank bei verschiedenen Temperaturen und 2stündiger Einwirkungszeit vorgenommen. Im zweiten Falle wurden die von Wasser vollständig bedeckten Fäden teils im offenen Becherglase (Temperaturen bis 100°), teils in einem Autoklaven auf die gewünschte Temperatur gebracht. Als Versuchstemperaturen wurden gewählt: 90, 100, 110, 130, 150 und 170° C. Nach erfolgter Erwärmung wurden die Fasern mehrere Tage an der Luft liegen gelassen und nach vollständiger Trocknung der feuchterhitzten Fäden zu Festigkeitsbestimmungen verwendet. Von jeder Partie wurde die Hälfte der Fäden durch 30 Minuten in destilliertes Wasser von Zimmertemperatur gelegt und noch feucht zerrissen. Es sollte dadurch Aufschluß über die Festigkeitsverminderung gegenüber der trockenen Faser erhalten werden. Gleichzeitig wurde ein Teil der ursprünglichen, also nicht erwärmten Fäden teils im trockenen, teils im feuchten Zustande geprüft. Die erhaltenen Festigkeits- und Dehnungswerte sind in den nachfolgenden Tabellen III und IV übersichtlich zusammengestellt. Die angegebenen prozentualen Änderungen in der Festigkeit und Dehnung der erwärmten Fasern beziehen sich durchwegs auf die ursprünglichen Werte der ursprünglichen trockenen Fäden. Der Vollständigkeit wegen sei noch bemerkt, daß der zu den Versuchen verwendete Faden eine Feinheit von 636 Deniers besaß, entsprechend einer metrischen Nummer von 1,41.

Kleine Stücke der zu den Reißversuchen nicht benötigten Fäden wurden noch mikroskopisch geprüft, um eventuell eintretende Veränderungen der Struktur und Form festzustellen. Die hierbei gemachten Wahrnehmungen sind am Schlusse der Tabelle IV angegeben.

Tabelle III
Festigkeitsverhältnisse nach Einwirkung von trockener Hitze

Temperatur in °C		Festigkeit des Fadens in g	Reißlänge in km	Ungleichmäßigkeit in %	Festigkeits-Änderung in %[*])	Dehnung in %	Dehnungs-änderung in %
20	t	445	6,29	3,6	—	10,4	—
	f	169	2,38	8,1	—62,1	10,0	—4,8
90	t	444	6,26	4,8	—0,5	9,9	—4,8
	f	153	2,16	18,3	—65,7	7,8	—27,9
100	t	347	4,89	18,6	—22,2	7,9	—12,1
	f	103	1,61	10,7	—76,9	2,9	—72,1
110	t	306	4,31	14,3	—31,2	3,5	—77,6
	f	101	1,42	14,8	—77,2	3,3	—68,3
130	t	0	0,0	—	—100,0	—	—
	f	0	0,0	—	—100,0	—	—

Tabelle IV
Festigkeitsverhältnisse nach Einwirkung feuchter Hitze

Temperatur in °C		Festigkeit des Fadens in g	Reißlänge in km	Ungleichmäßigkeit in %	Festigkeits-änderung in %[*])	Dehnung in %	Dehnungs-änderung in %
90	t	447	6,30	6,1	+2,1	10,0	—3,8
	f	170	2,40	11,2	—61,6	7,2	—30,8
100	t	481	6,65	6,5	+10,8	9,5	—8,7
	f	136	1,92	10,7	—69,5	6,6	—48,1
110	t	426	6,01	3,3	—4,3	7,9	—24,0
	f	122	1,72	11,6	—72,6	3,9	—62,5
130	t	385	5,44	19,4	—13,5	4,5	—56,7
	f	101	1,42	15,0	—77,3	3,1	—70,2
150	t	0	0,0	—	—100,0	—	—
	f	0	0,0	—	—100,0	—	—

Aussehen der Fäden unmittelbar nach zweistündiger Erhitzung:

I. Trockene Hitze:

90° Farblos wie bei Zimmertemperatur, keine Veränderungen sichtbar.

[1]) A. Herzog, Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden. 1910. Färber-Chem.-Ztg. 1911, Nr. 66 und Kunststoffe Jahrg. 1.

[*]) Verglichen mit dem trockenen Faden von 20° C.

100° Schwach gelblich gefärbt, sonst keine Veränderungen.
110° Auffallend bräunliche Färbung.
130° Ungleichmäßig braun, stellenweise vollständig schwarz. Die schwarzen Teile sind vollständig zermürbt, daher keine Festigkeit.
150° Fast gänzlich schwarz, nur ab und zu sind noch einzelne gelbbraune Stellen sichtbar. Glasartig spröde und ohne Zugfestigkeit.
170° Vollständige Schwärzung. Zwischen den Fingern gerieben, vollkommener Zerfall.

II. Feuchte Hitze.

50—100° Farblos, sonst unverändert.
110° Ungleichmäßig bräunlich, an vielen Stellen ist die äußere Hülle der Faden blasig abgehoben, so daß letzterer das Aussehen einer Perlschnur erhält. Die Festigkeit des Fadens betrug in diesem Zustand 210 g.
120° Schwach gelblich gefärbte Fäden von opakem Aussehen. Veränderungen wie bei 110°, jedoch nicht so auffallend. Der Faden ist deutlich gequollen (17,3%).
150° Stellenweise braune Färbung, sonst wie bei 130°. Faden sehr spröde.
170° Wie bei 150°, jedoch dunkler gefärbt und glasartig spröde.

Aus den vorstehenden Zusammenstellungen geht ohne weiteres hervor:

1. Die Erwärmung übt sowohl im trockenen als auch im feuchten Zustande einen ungünstigen Einfluß auf die Zugfestigkeit und Dehnung der Azetatfäden aus. Eine Ausnahme hiervon macht die Erwärmung mit Wasser bis 100°, die eine Festigkeitserhöhung bewirkt.

2. Trockene Hitze wirkt in allen Fällen ungünstiger als feuchte. So ist z. B. aus den Tabellen ersichtlich, daß der trocken erhitzte Faden bei 130° seine Festigkeit vollständig einbüßt, während der bei gleicher Temperatur feuchterhitzte Faden noch 86,5% seiner ursprünglichen Festigkeit besitzt.

3. Die Festigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch ab. Die Festigkeitsverluste betragen bei der trocken erhitzten Faser zwischen 110 und 130° 31,4 bis 100%, bei der feuchterhitzten zwischen 130 und 150° 13,5 bis 100%.

4. Die Bruchdehnung wird durch Erwärmen durchwegs ungünstig beeinflußt. Trockene Hitze wirkt auch hier schädlicher wie feuchte. Besonders auffallend ist der Dehnungsverlust bei den vor dem Zerreißen befeuchteten Fäden wahrzunehmen.

5. Die äußere Form der Fadens wird durch trockene Hitze nicht nachweislich verändert, dahingegen sind bei feuchter Hitze schon bei 110° deutliche Deformationen zu beobachten, die sich besonders in einem ungleichförmig blasenartigen Abheben der äußeren Fadenteile zu erkennen geben. Außerdem quillt der Faden an und erhält ein opakes, milchiges Aussehen. Die Quellung ist, wie mehrere Messungen ergeben haben, recht beträchtlich. Sie beträgt

bei 110°	10,5%
„ 130°	17,3%
„ 150°	28,6%

Das opake Aussehen wird durch Einlagerung zahlloser nadelförmiger Kristalle bedingt, deren Längsachse zur Faserrichtung parallel steht. Ueber die chemische Natur dieser Kristalle vermag ich zur Zeit keine näheren Angaben zu machen; ich behalte mir aber deren eingehende Prüfung für eine spätere Zeit vor. Die Kristalle sind umso größer, je höher die angewandte Temperatur war. Bei 130° vorbehandelte Fasern enthielten Kristalle von durchschnittlich 2 μ Breite und 20 μ Länge. Die größten von mir beobachteten Formen massen 6 μ in der Breite und 78 μ in der Länge. Die Nadeln sind an den Enden deutlich abgeschrägt (der spitze Winkel betrug bei den größeren Formen ca. 40°), in Eisessig löslich und zeigen im Polarisationsmikroskop gerade Auslöschung.

6. Trockene Hitze bewirkt schon bei 100° deutliche Gelbfärbung, die bei noch höheren Temperaturen in Braun und Schwarz übergeht. Feuchte Hitze verändert die Farbe nicht wesentlich, erst bei Temperaturen von 150° ist eine deutliche Braunfärbung wahrzunehmen.

Ungleich verwickelter als bei Wasser ist das Verhalten der Azetatfäden nach Einwirkung verschiedener organischer und anorganischer Stoffe. Da es sich hierbei stets um deutliche Quellungen, z. T. mit bleibender Strukturänderung handelt, sind die Versuchsergebnisse leicht verständlich. Ich gebe im folgenden lediglich das Ergebnis der optischen Verhaltens wieder.

Tabelle V.

Substanz	Charakter der Interferenzfarbe (A = Addition, S = Subtraktion)								
	in der Kälte			nach dem Erhitzen			nach dem Erkalten		
	R	M	K¹)	R	M	K	R	M	K
Glycerin	A	S	S	A	A	A	A	A	S
Formalin, 40%	S	S	S	S	A	S	S	S	S
Chloralhydratlösung	A²)	S	S	S	S	S	S	S	S
Chlorzinkjod	A	S	S	S	A	S	A³)	S	S
Kalilauge-Ammoniak	A	A	S	A	A	A	A	S	S
Eisessig	A	A	S	S	A	A	S	S	S
Ammoniak	S	S	S	A	A	A	S	S	S
Schwefelsäure konz.	A	S	S	A	A	A	A	S	S
Wasser	S	S	S	A	A	A	S³)	S³)	S³)
Luft	S	S	S	A	A	A	A	A	S

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, ist häufig schon in der Kälte eine deutliche Beeinflussung des Charakters der auftretenden Interferenzfarben zu beobachten. Ich bemerke noch, daß Kupferoxydammoniak die optischen Verhältnisse der Faden gar nicht ändert, ferner daß verdünnter und konzentrierter Alkohol so wechselnd einwirkt, daß von bestimmten Angaben abgesehen werden muß. Interessant ist, daß die Faser nach beim Erhitzen in Luft optische Aenderungen erleidet, die beim Erkalten größtenteils erhalten bleiben.

¹) Es bedeuten: R = Randteil, K = Kernteil, M = zwischen Rand und Kern gelegener mittlerer Teil der Fasern.
²) Scharf abgesetzt.
³) Rasch.

Patent-Bericht.

Kolloidale Stoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R. Patent Nr. 248 650 vom 20. IV. 1912. Dr. Werner Esch in Hamburg. Verfahren zur Herstellung eines Abortes Linoleum. Nach dem vorliegenden Verfahren gelingt es eine elastische Abart des Linoleums herzustellen, wobei man ganz nach Wunsch innerhalb weiter Grenzen die Eigenschaften sowohl nach der Seite des Kamptulikons hin, wie auch der Seite des Linoleums hin abstufen kann. Das Verfahren beruht darauf, daß man vulkanisierte Weichgummiabfälle, vulkanisierte Guttaperchaabfälle oder vulkanisierte Balataabfälle, zweckmäßig Abfälle oder sogenannte Regenerate aus Abfällen, entweder während des Kochens oder auch nach Fertigstellung der üblichen Linoleumzemente diesen zumischt. Bereits sehr weitgehend entwickelte Altgummiregenerate brauchen nur auf den üblichen heißen Mischwalzen mit Linoleumzement vermischt zu werden. Kräftige, namentlich härtere Altgummiabfälle hingegen werden vorteilhaft mit Linoleumzement gekocht und dadurch erst noch gesondert

erweicht. Es ist für die einfachen Prozeduren, Linoleumstoffe so lange man die erforderliche Linoleummasse dicht mit dem Linoleumstoff noch zu behandeln hat. Je länger man den vulkanisierten Gummi [illegible] mit dem Linoleumzement und demnach mit den weiteren Mischungsteilen, wie Farben, Korkmehl u. dgl. [illegible], um so mehr [illegible] das fertige Produkt aus. Es ist aber darum nicht etwa durch übertriebene Dauer und [illegible] zu verarbeiten, sondern es empfiehlt sich, die mehrfache Sorte einen höheren [illegible] zu welchen hochwertigen Gummiabfällen oder Regeneraten [illegible] innerhalb [illegible] genügend erweicht und genügend mit der Linoleumzementmasse und [illegible] Zuschlagstoffe vermischt ist, schließt sich die übliche Arbeitsweise an, wie sie für gewöhnliches Linoleum gilt. Auch der Trocknungs- und Ausreifungsprozeß ist der gleiche wie bei normalem Linoleum. Das neue Produkt [illegible] nicht [illegible] und dämpft den Schall. K.

D. R. Patent Nr. 242 876 vom 17. IX. 1911. Alfr. [illegible] in Andernach a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Ledersurrogaten, wasserdichten Stoffen u. dgl. und zum Zusammenkleben von Pflanzenstoffschichten. Bei den bekannten Verfahren zum Ueberziehen von Gewebe, Papieren und sonstigen Stoffen mit Klebstoff und beim Zusammenkleben von Faserstoffbahnen ist das erweichte flüssige Klebemittel verwendet oder der Klebstoff wird mit einer nicht flüchtigen Flüssigkeit, z. B. Wasser, angeteigt aufgetragen und dann durch Einwirkung von Lösungsmitteln [illegible] gelöst, wobel gegebenenfalls die Dämpfchen durch die flüssigen Lösungsmittel vorangeht. Mit der Verwendung flüssiger Lösungsmittel, z. B. Kampfer, Aceton oder Alkohol auf Verluste durch Verdunsten verbunden [illegible] mit sehr erheblichen [illegible] und Schädigungen der Arbeiter durch die Lösungsmitteldämpfe. Bei Anwendung dampfförmiger Lösungsmittel zeigt sich der Uebelstand, daß die Dämpfe nicht die ganze Klebstoffschicht durchdringen, besonders nicht bei dicken Schichten, sondern ihre Einwirkung vorwiegend auf die Oberfläche beschränkt bleibt, so daß kein homogenes gleichmäßiges [illegible] entsteht. Die vorliegende Erfindung beseitigt diese Mängel. Es werden an Stelle flüssiger oder dampfförmiger Lösungsmittel solche verwendet, die durch geeignete Zusätze in pasten- oder gallertartige Form übergeführt sind und mit dem beigefügten Klebstoff zusammen unter Zusatz von Farb-, Deck- und sonstigen Beimengungen die Aufstrichmasse bilden. Verwendet werden z. B. Hartspiritus, in [illegible] oder in gallertartige Form übergeführte Flüssigkeiten. Nach dem Auftragen dieser Masse auf die Gewebe u. dgl. werden diese in geschlossenem Raum erwärmt, um die durch die Einwirkung der Wärme auf die Lösungsmittel die Lösung [illegible] während das überschüssige Lösungsmittel in bekannter Weise aufgefangen und kondensiert werden kann. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß das Lösungsmittel in der hier verwendeten Form das gewöhnlichen Temperatur nicht oder nur unerheblich verdunstet. Außerdem aber wird durch die innige Berührung des Klebstoffs mit dem Lösungsmittel in der plastischen Masse erzielt, daß die Erweichung der Lösung und Bindung gleichmäßig durch die ganze Schicht erfolgt. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. Patent 257 640, Kl. 12 o vom 4. IX. 1910. De [illegible] Staudinger in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. Man kann Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen in viel besserer Ausbeute erhalten und Nebenreaktionen stark zurückdrängen, wenn man nicht von Terpenkörpern, sondern von monozyklischen Kohlenwasserstoffen von der Art des Dipentens oder solchen, die hauptsächlich aus solchen bestehenden Gemischen ausgeht und deren Dämpfe nicht unter Atmosphärendruck der hohen Temperatur aussetzt, sondern in verdünntem Zustande. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind die natürlich vorkommenden wie Limonen (Carven), sowie die synthetisch oder durch Umwandlung von natürlichen Terpenkörpern gewonnenen, wie synthetisches Dipenten. Die Verdünnung kann entweder durch Zusatz von indifferenten Gasen wie Stickstoff oder durch Druckverminderung erreicht werden. Um günstige Ausbeuten zu erzielen, ist es ferner nötig, die Dämpfe nicht zu lange mit der hohen Temperatur in Berührung zu lassen, sondern sie möglichst rasch aus dem Bereich der hohen Temperatur zu entfernen. Eine einfache und zweckmäßige Anordnung besteht darin, die hohe Temperatur durch einen mittels des elektrischen Stromes zum Glühen erhitzten Draht hervorzubringen. Die Menge der gasförmigen Produkte ist, wenn die Dämpfe nur auf mäßige Rotglut erhitzt werden, nur gering, die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe geht dann auch nur langsam vor sich. Die Aufspaltung der Terpenkohlenwasserstoffe unter Bildung von Isopren erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist; die Menge der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wächst aber gleichfalls mit steigender Temperatur. Aus Limonen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen werden 60% und darüber an Isopren (Sdp. 34–40°) erhalten. S.

D. R. Patent Nr. 258 262 vom 5. X. 11. Dr. John Henry Smith in Le [illegible] u. [illegible] Paris. Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Farbstoffen in wasserlöslichen oder Kälte [illegible] Bindemitteln. Die Löslichkeit von vielen Farbstoffen in wasserlöslichen Bindemitteln, wie z. B. Gelatine, ist bedeutend geringer als ihre Löslichkeit in wasserunlöslichen Bindemitteln, wie z. B. Nitrozellulose. Bei der Ausübung von Verfahren, bei denen es notwendig ist, größere Mengen von Farbstoffen in vollständiger Lösung in übereinanderliegenden Bindern usw. anzubringen, wie z. B. bei der Herstellung von Ausbleichschichten für die Farbenphotographie, wurde daher in vielen Fällen Kollodium als Lösungsmittel Vorteile [illegible]. Indessen Lichtempfindlichkeit [illegible] bedeutend billiger kämen und außerdem andere Vorteile bieten würden. Bei Anwendung von entsprechend dünneren Gelatineschichten bietet gewisse Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung, da stark gefärbte Lösungen in gleichmäßiger Verteilung sehr schwierig zu gießen sind und dies ganz besonders auf Papierunterlage. Um die Vorteile [illegible] einer Gelatineemulsion bietet, auszunutzen und gleichzeitig den genannten Uebelstand zu umgehen, verwendet man vorteilhaft Zucker- oder Gummiarten, die in größeren Mengen der Gelatine zugesetzt werden. Rohrzucker und Traubenzucker sind sehr geeignet für diesen Zweck. Der Zusatz dieser Körper zu der Gelatine kann direkt in die Gelatineemulsion gebracht werden oder auch durch Baden der fertigen, trockenen Gelatinefarbstoffschichten in konzentrierten Lösungen von Zucker- und Gummiarten erfolgen. Die letzte Art der Zugabe wird besonders beim nachträglichen Färben des Ausbleichmaterials angewendet, indem den Farbbädern Zucker- und Gummiarten zugesetzt werden. K.

D. R. Patent Nr. 256 699 vom 7. IV. 11. Moritz [illegible] in Colombo, Ceylon. Verfahren zum Koagulieren und Desinfizieren des Saftes von Gummibäumen. Es hat sich gezeigt, daß man zur Erzielung eines richtigen Stoffes zum gleichzeitigen Koagulieren und Desinfizieren des Gummisaftes auf das Produkt zurückgreifen muß, welches das Ausgangsmaterial für die Herstellung von [illegible] und Kautschuk liefert, nämlich auf das Produkt der trockenen Destillation des Holzes. Der bei der trockenen Destillation des Holzes entstehende Holzessig, der unter dem Namen roher Holzessig bekannt ist, enthält nämlich eine Mischung von Essigsäure, Methylalkohol und Kreosot, welche nach geeigneter Reinigung den Saft der Gummibäume in sie und denselben Verfahren koaguliert und desinfiziert. Es besteht bei der Gummigewinnung am Orte frei [illegible] Holzessig erhalten und desinfizierendes Mittel. Dieser Rohessig entspricht den Holzessig in vollem Maße und kann ohne weiteres an Ort und Stelle gewonnen werden, da der Transport in entfernte Gegenden in einer konzentrierten Form hergestellt werden dann. Er hat gefiert und dadurch den Gummisaft nicht nur gleichzeitig, sondern es kann auch in den Ländern erzeugt werden, wo der Gummi gewonnen wird oder sogar noch auf vollständige Weise in den Gummipflanzungen selbst aus Holz und holzartigen Stoffen, wie Kokosnußschalen, Sägespänen, Hobelspänen und dgl. Es wird daher eine neue und wertvolle lokale Industrie in den für die Kultur des Gummibaumes in Betracht kommenden Ländern möglich, welche die Gummipflanzer von fremder Einfuhr unabhängig macht. Der Holzessig wird etwa im Verhältnis von 1 : 1 mit Wasser gemischt, wie dem um eine genügende Lösung der Säure und des desinfizierenden Stoffes in dem Saft zu sichern. Die Lösung im Wasser bleibt klar und es scheiden sich keine harzartigen oder Teile oben auf die Lösung aus, so daß der Vorteil um das zu erwähnende Stoff zu rechnen ist. Es wird zwar eine größere Menge von dem Holzessig gebraucht als von anderen Säuren, die gegenwärtig zum Koagulieren und Desinfizieren des Gummisaftes verwendet werden, da aber seine Herstellungskosten gering sind, so stellt sich seine Verwendung für den genannten Zweck doch billiger. Von der verdünnten Säure muß so dem Saft so viel zugefügt werden, bis saure Reaktion eintritt. Da indessen die Stärke der Reagenzien und die sonstigen Verhältnisse wechseln, so stellt man am besten durch Versuch fest, wie viel erforderlich ist. Nach dem Koagulieren wird der nasse Gummi ausgerollt, gepreßt und dann getrocknet. Hierbei entsteht eine gute Qualität eines Gummis mit einem durchsichtigen Aussehen, der gute Eigenschaften hat, ähnlich wie harter Paragummi. K.

Britisches Patent 24603 vom Jahre 1911. Société Chimique des Usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verbesserung bei der Acetylierung von Zellulose. Bei allen bekannten Verfahren zur Herstellung von Acetylzellulose wird Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid rein oder verdünnt in flüssigem Zustande angewendet. Dabei ist das überschüssige Anhydrid schwer wiederzugewinnen. Nach dem vorliegenden Verfahren gelangt das acetylierende Mittel in Dampfform auf die Zellulose und damit direkt zur Einwirkung. Das hat den Vorteil, daß die Acetylzellulosen die Struktur des Ausgangsstoffes behalten und das überschüssige Anhydrid leicht und in reinem Zustand wiedergewonnen werden können. In einem zylindrischen Kessel, der an seinem oberen Teile mit einem Kühler und einer Vakuumpumpe in Verbindung steht, wird mit Schwefelsäure imprägnierte Baumwolle (wie für das Chardonnetsche Hydrolysierungsverfahren) verteilt. Der Druck wird auf 30 mm erniedrigt und die Baumwolle auf 55° C erhitzt. Der Kessel wird dann mit einem mit Dampf geheizten, Essigsäureanhydrid enthaltenden Kocher verbunden. Dieser wird auf die Kondensatoren bei diesem Druck 50—55° C erhitzt. Die Anhydriddämpfe verwandeln beim Durchstreichen die Baumwolle rasch in Acetylzellulose; die entweichenden Dämpfe werden kondensiert. Die Reaktion ist beendet, sobald eine Probe in Chloroform löslich ist. Die Anhydriddämpfe werden dann abgesaugt und das Reaktionsprodukt wird in der bekannten Weise aufgearbeitet. S.

Britisches Patent 16868 vom Jahre 1912. Leonard Paul Dreyfus. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseacetat. Bei dem Verfahren gelangen Essigsäureanhydrid und

Eisessig mit einem kondensierenden Mittel zur Einwirkung. Neutrale Salze als kondensierende Mittel sind bereits angewendet worden bei einem bekannten Verfahren, was aber eine große Menge Essigsäureanhydrid notwendig, was das Verfahren teuer macht. Ferner wird bei den bekannten Verfahren viel Hitze [illegible], die dazu führen kann, daß die Masse stellenweise überhitzt und verkohlt wird, während an anderen Stellen die Reaktion noch nicht fertig ist. Nach der vorliegenden Erfindung wird als Kondensationsmittel ein Kupfersalz angewendet, welches wasserfrei ist oder nur wenig Kristallwasser enthält, z. B. wasserfreies Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid oder ein Gemisch von Kupfernitrat mit Kupferoxyd. Die Reaktion kann in einem aus Kupfer bestehenden oder mit Kupfer ausgefütterten Kessel ausgeführt werden, weil dieses Metall durch die Kupfersalze nicht angegriffen wird. Da ferner Kupfer ein guter Wärmeleiter ist, wird die entwickelte Wärme leicht abgeleitet und Ueberhitzung ist nicht zu befürchten. Man kann die Essigsäureanhydridmenge bedeutend herabsetzen und damit das Verfahren verbilligen. Das Reaktionsprodukt ist eine viskose klare Flüssigkeit von gleichmäßiger Beschaffenheit. Um zu verhüten, daß die Flüssigkeit gelatiniert, wird 80—90%ige Essigsäure zugesetzt, gut durchgerührt und in kaltem Wasser ausgefällt. Zu diesem Zwecke wird Chlor durchgeleitet, bis das Acetat nur noch 80—85% Essigsäure enthält. Durch Erhitzen wird diese Reaktion beschleunigt, aber [illegible] nicht über 60° gegangen werden. Danach wird mit Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff gefällt. Aus dem Produkte gefertigte Films sind von außerordentlicher Biegsamkeit. Zelluloid aus diesem Acetat ist auch gleichmäßig und nimmt leicht Farbe an. S.

Britisches Patent 18006 vom Jahre 1911. H. Peters und H. W. Callow in London. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseverbindungen. Die Zellulose wird einige Zeit mit konzentrierten enthaltendem Chlorhydrin oder Epichlorhydrin behandelt, oder mit Petroleum oder einem anderen Oel oder mit Glyzerin. Nach dem Abkühlen und Entfernen der anhängenden Chlorhydrine, Epichlorhydrine, Oels oder Glyzerins wird mit einer Lösung behandelt, die Aether und ein Verdünnungsmittel wie Methylalkohol enthält, wenn man Petroleum oder setzt. Falls bei der ersten Behandlung Oel oder Glyzerin verwendet wurden, oder es wird zusammen mit Glyzerin oder Oel benutzt. Die Zellulosemasse wird in etwas Alkohol gelöst. Danach wird die Zellulose der Einwirkung eines entsprechenden Reduktionsmittels, welcher Schwefelsäure oder einige andere Katalysator, Natriumsulfat, Essigsäureanhydrid und Eisessig als Reagens für Kondensationsmittel enthält. Das Produkt wird dann in Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen Fällmittel gelöst, gepreßt und mit Ammoniumkarbonat oder ein anderes Neutralisationsmittel enthaltendem Wasser gewaschen. S.

Britisches Patent 6667 vom Jahre 1911. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Treptow b. Berlin. Herstellung von Zelluloseacetaten. Nach der vorliegenden Erfindung wird eine unbehandelte Zellulose, Hydrozellulose, Oxyzellulose oder ein Umwandlungsprodukt in Schwefelsäure übergeführt in eine Substanz, die im Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlor oder Brom. Durch diese Maßnahmen verläuft die Veresterung in verhältnismäßig kurzer Zeit und bei niedriger Temperatur ohne Beeinträchtigung der Festigkeit des Endproduktes. Es wird z. B. 1 Gewichtsteil Oxy- oder Hydrozellulose oder eines Gemisches von beiden in ein Acetylierungsgemisch eingebracht, das aus 3 Teilen Essigsäureanhydrid mit etwa 2½ Brom und 4 Teilen Eisessig besteht. Die Mischung wird bei etwa 50° gerührt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Der so erhaltene Ester kann in üblicher Weise hydrolysiert werden. S.

Britisches Patent Nr. 20425/1911. Dr. Henry Dreyfus in Basel. Verfahren zur Herstellung von Zelluloid oder ähnlichen Produkten. Man löst die Chlorderivate des Aethylens oder Aethans eventuell in Gegenwart von Azetylen, Methylalkohol, Azeton oder Analogen oder Mischungen dieser unter eventuellem Zusatz von Kampfer oder Kampferersatzmitteln auf Zelluloseester (Azetat) einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 24296/1911. Samuel Lisland Davidson in Belfast (Irland). Verfahren zum Entwässern und Koagulieren oder dergl. des Kaseins aus der Milch. Die Milchsäure wird mit einer Schwefelverbindung (Salz, z. B. Natriumhyposulfit) gemischt und dann der bedeutend während des Koagulierens darin in Freiheit gesetzt. Eventuell wird dem Milchsaft erst ein Desinfektionsmittel (Formaldehyd, Kreosotalkali usw.) hinzugefügt. K.

Französisches Patent Nr. 441666. G. J. Dupont de Nemours Powder Company. Verfahren zur Herstellung von Zelluloid. Man behandelt Nitrozellulose mit einem nicht flüchtigen und polymerisierenden Aldehydalkohol (Aze aldol) eventuell in Gegenwart von Kampfer und einem flüchtigen Lösungsmittel. K.

Oesterreichisches Patent 48294. Fa. Feindeisen in Halensee b. Berlin. Verfahren zur Erzeugung von zur Herstellung von Kupferoxydammoniak besonders geeigneten Kupferverbindungen. Kupferhydroxyd, welches bekanntlich eine sehr leicht zersetzliche Verbindung ist, indem es in H_2O und CuO zerfällt, dient vorzugsweise zur Herstellung von Kupferoxydammoniak und dieses als Lösungsmittel für Zellulose. Das reine Kupferhydroxyd löst sich verhältnismäßig leicht, Kupferoxyd dagegen schwer in Ammoniak. Von letzterem allein ausgehend erhält man auch bei gleichem Ammoniakgehalt immer kupferärmere Lösungen selbst bei längerer Einwirkung. Angesichts dieser Gegensätzlichkeit ist es verständlich, daß vom chemisch reinen Kupferhydroxyd bis zum Kupferoxyd eine Reihe Zwischenstufen entstehen können, welche hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Ammoniak alle ein anderes Verhalten zeigen. Im Großbetriebe, wo man aus praktischen Gründen zumeist bei der Herstellung des Hydrats vom Kupfersulfat ausgeht, entstehen trotz sorgfältiger Bereitung, Anwendung von Kälte bei der Ausfällung usw. leicht Kupferoxydhydrate, die bezüglich Löslichkeit zu wünschen übrig lassen und die Anwendung eines beträchtlichen Ammoniaküberschusses erforderlich machen. Es sind nach den deutschen Patentschriften 140347 351 g, 161442 300 g, 169596 161 g und 189349 149 g Ammoniakgas erforderlich, um 100 g Zellulose zu lösen. Es wurde nun gefunden, daß man ein Kupferoxydsalz herstellen läßt, welches beträchtlich leichter löslich in Ammoniak als bekanntes Reagens ist und welcher nur so geringe und zur Auflösung der Zellulosen so wenig Ammoniak verbraucht, daß sich die Menge reinen Ammoniaks noch unterhalb der Gewichtsmenge des aufzulösenden Zellstoffes bewegt, so daß gegenüber der Patentschrift 140347 etwa 70%, gegenüber der Patentschrift 189349 etwa 40% Ammoniak weniger erforderlich sind, um die gleiche Menge Zellulose in Lösung zu bringen. Ein derartiges leicht lösliches Kupferoxydsalz wird erhalten, wenn man gleichzeitig während eine nicht vollständige Umsetzung eines Kupfersalzes vorgenommen wird, außerdem noch Kohlensäure einwirken läßt, z. B. von Kupfersulfat ausgehend aus Natronlauge zusetzen den gleichzeitig ein Gemisch von Kupferoxyd zu und basischem Kupfersulfat und durch Zusatz von Bicarbonat auch Kupfercarbonat entsteht. Eine zusätzliche Herabsetzung der Temperatur macht sich sowohl bei der Fällung des Hydrates noch bei der Auflösung der Zellulose notwendig. Es werden z. B. 400 g krist. Kupfersulfat in 2 l Wasser gelöst, darauf ebenso wenig 174 ccm Natronlauge 40° B. und setzt davon 130 ccm mit 1000 ccm Wasser verdünnt dem Sulfat zu. Daran werden 22 g in Wasser gelöster Natriumbicarbonat und dann der Rest Natronlauge zugegeben. Man trennt die Flüssigkeit von dem Kupferniederschlag ab, um diesen leichter durch Auspressen tot ohne zu drücken. Man setzt jetzt 300 g fein zerschnittenen Zellstoff hinzu. Die erhaltene Masse abgepreßte Zellstoffkupfermasse verarbeitet man mit rund 600 ccm Ammoniak, spez. Gewicht 0,883 zu einem homogenen Brei und setzt dann zur Neutralisierung des Kohlensäure und des basischen Sulfats noch 40 ccm Natronlauge hinzu, worauf sofort völlige Lösung eintritt. Man erhält so mit Leichtigkeit 10%ige Spinnlösungen. B.

Oesterreichisches Patent Nr. 52712. Amalia Linda und Ludwig Pollak in Wien. Verfahren zur Veredelung von Holz und dergl. Die Oberfläche des Holzes wird durch Walzen mit scharfkantigen Riffeln oder dergl., quer zur Faserrichtung mit feinen dicht nebeneinanderliegenden Einritzungen versehen, sodann einem Vakuum ausgesetzt und hierauf mit einer Masse aus essentiellen Bestandteilen, ev. mit Klebstoff und wasserunlöslich- und feuerbeständig machenden Lösungen unter Druck imprägniert. Hierauf wird unter Anwendung von Schablonen (für Farbstoffmischung, unter Anwendung von Vakuum und Druckluft zur Erzielung eines bestimmten Musters und eines dauernden Ueberzug aus einer Zelluloidlösung und Formaldehyd aufgetragen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1053181. Rudolf Loomis in Hartford (U. St. A.). Verfahren zur Trocknung und Veredelung von Holz. Man erhitzt und kühlt abwechselnd das Holz in einem geschlossenen Raum, indem man es zuerst in einer Atmosphäre von heißem Gas erhitzt und dann ein kaltes Gas darauf einwirken läßt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22)

D. R.-Patent Nr. 247 [illegible] vom 31. XII. 1911. Carl Wessaldarger in Antwerpen, Belgien. Verfahren zum Verpichen von Vorratsgefäßen insbesondere von Holzfässern, die Holz und ähnliche, mit Leim. Die neuen Fässer werden sofort nach ihrer Fertigstellung, ebenso wie die gebrauchten Fässer sofort nach ihrer Auskämpfung und der Entfernung der flüssig gewordenen Rückstände mit heißer Trockenluft behandelt, welche mit entsprechend hoher Temperatur von mehreren hundert Grad Celsius und unter einem hohen Ueberdruck (z. B. 1 bis 2 Atmosphären) in das Faß mehrere Minuten lang eingeführt wird. Hierdurch werden die Holzfasern an der inneren Oberfläche des Fasses durchaus getrocknet und durch die Wärme die Fasern, Poren und Fugen etwas geöffnet und dadurch zur Aufnahme des Leimes günstig vorbereitet. Alsdann werden in das Faßinnere, ebenfalls unter Anwendung eines starken hocherhitzten Luftstromes etwa 30 bis 50 l kochenden Leimes durch das Spundloch in das Faß gespritzt derart, daß jede Stellung des Innenflächen von dem erhitzten Leim getroffen werden muß. Diese Behandlung wird in endiger Lage des Fasses ausgeführt und nimmt gleichfalls nur wenige Minuten in Anspruch. Dadurch, daß das Faßinnere durch die Anwendung der beiden Luftströme gut vorgewärmt ist, wird das dicke Leim von den geöffneten Faseroberflächen, Poren und Fugen des Holzes begierig aufgesaugt und dringt infolge des unter dem erwähnten Druck erfolgenden Einspritzens des heißen Leimes tiefer in das Holz und die Fugen ein, als dies durch die bisher übliche einfache Be-

spülung möglich war. Daß tatsächlich eine bessere Verleimung stattfindet, geht auch schon daraus hervor, daß der Leimverbrauch nach dem neuen Verfahren größer ist als nach dem alten. Die hieraus etwa entstehenden Mehrkosten durch größeren Leimverbrauch werden reichlich aufgewogen durch den Fortfall der durch Leckagen bisher zu erleidenden Vergütungen. Der in das Faß eingeschleuderte überschüssige Leim wird nun abgesaugt und das Faß alsdann zwecks Austrocknung und besserer Pichtung des Leimes in die Poren des Holzes außerdem mit heißer Luft behandelt, zugleich ebenfalls unter hoher Temperatur (z. B. 400° C) und mit hohem Ueberdruck (z. B. 1½ bis 2 Atmosphären) durch das Spundloch in das Faß gelangt. Nach wenigen Minuten (z. B. 1 bis 3) ist die Trocknung beendet und das Faß zum Abfüllen des Verwendungsstoffes fertig. Das ganze beschriebene Verfahren vom Beginn des Vorwärmens des Fasses, einschließlich des doppelten Abklärens des überschüssigen Leimes und des Austrocknens, nimmt knapp 1 Stunde in Anspruch, um das Faß fertig zu machen, während dazu bisher als Zeitraum von 4 bis 5 Tagen notwendig war. K.

D. R. Patent Nr. 23 585 vom 28. 1. 1912. Firma Gebrüder Schubert in Berlin. Verfahren zur Erhöhung der Klebkraft von Hausenblasenlösungen. Es wurde gefunden, daß Herstellungen nach Verdünnen der Lösungsmittel dann einen stark und wieder klebenden Kochstand halten, wenn man den Lösungen einen Zusatz von geringen Mengen flüssiger Ester der aromatischen Säuren gibt. Man ist dann nicht an die Benutzung zu verhältnismäßig teurer Harze, wie Mastix gebunden, sondern kann sich billigerer Harze wie Kolophonium u. dgl. bedienen. Auch Gummiharze und Balsame sind dann für den vorliegenden Zweck verwendbar. Als Lösungsmittel hat sich insbesondere das Benzol als vorteilhaft herausgestellt, es können aber auch andere verhältnismäßig leicht flüchtige Lösungsmittel, wie Benzin, Chloroform, Alkohol, Äther u. dgl. sowie Gemische dieser Lösungsmittel Verwendung finden. Bei solchen Klebemitteln, wie Hausenblase, die direkt auf die Haut aufgetragen werden, empfiehlt es sich jedoch, das solchen Lösungsmittel wie Chloroform anzuwenden, das geeignet ist, reizend auf die Haut zu wirken. Die Erfindung an einem Beispiel zu erläutern, diene folgendes: 15 Teile Kolophonium, 11 Teile Hausenblase werden in 70 Teilen Benzol gelöst und der erhaltenen Lösung 4 Teile Benzoesäurebenzylester zugegeben. K.

Britisches Patent Nr. 20 191/1911. Henry Conrad Haldane in London. Verfahren zur Herstellung von Leim. Ein Stärkekohlehydrat wird bei einer Temperatur, die unter derjenigen liegt, bei welcher die Stärkekörner platzen, mit Wasser und einer Substanz, welche Zellulose löst oder angreift (z. B. Schwefelsäure) behandelt. Nach dem Trocknen wird das erhaltene Produkt mit einer Aetznatronlösung oder dgl. behandelt. Eventuell wird es auch der Einwirkung von Natriumsuperoxyd oder dgl. unterworfen. K.

Britisches Patent Nr. 20 652/1911. Henry Conrad Haldane in London. Verfahren zur Herstellung von Leim. Man löst auf die Konsistenz oder Klebkraft des Leimes gebrauchtes, Stärke enthaltendes Material mit Hilfe von kaustischer Soda oder dgl. K.

Britisches Patent Nr. 4930/1912. Albert Spichtig und Kapitel Konrad in Basel. Verfahren zur Verbindung von Stücken aus Glas, Porzellan, Steinzeug usw. mit Metallkörpern. Auf die Flächen der zu verbindenden Körper bringt man ein geschmolzenes Gemisch von 160 Gewichtsteilen Blei, 333 Gewichtsteilen reinem Zinn und 200 Gewichtsteilen Wismut auf. K.

Britisches Patent Nr. 16 951/1912. Jenny Göppner und Otto Calgeris Obersteigheim. Verfahren zur Herstellung eines elastischen, haltbaren und klebenden Substanz zum Gebrauch in der Asphaltindustrie. Harz wird mit Schwefelsäure eine Stunde lang auf 200° C. erhitzt und der Säureüberschuß mit Soda-Lösung neutralisiert. K.

Britisches Patent Nr. 14 783/1912. Französisches Patent Nr. 443 215. Adolso Pinel in Havre (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus Johannisbrotkernen. Die Kerne werden aufgebrochen und die Schalen mit einer Bedeckung oder dgl. entfernt. Alsdann werden die Kerne mit einer Benzin-Lösung behandelt, getrocknet und mit einem löslichen Salz (Zucker) vermischt. B.

Britisches Patent Nr. 16 560/1912. Französisches Patent Nr. 15 270 (Zusatz zum Patent Nr. 443 271). Adolso Pinel in Havre (Frankreich). Verfahren zur Herstellung von Leim aus Johannisbrotkernen. Von dem Johannisbrot wird der Lösung zum Erhalten der Kerne Borax oder ein anderes lösliches Borat zugesetzt. K.

Britisches Patent Nr. 21 402/1911. Cecil Banks Edward Richards Dollen und William Nebenland Brooks in London. Verfahren zur Herstellung eines neuen löslichen Kaseinverbindung. Das Kasein wird aus Magermilch oder dgl. in bedeutender Wasser gefällt, abfiltriert, in Wasser eingeweicht, mit einer Behandlung vermischt und sodann Trocknung durch Versprühen der Lösung in heißer Luft eingedampft. Das neue Produkt kann zum Papierleimen Verwendung finden.

Britisches Patent Nr. 10 473/1912 = französisches Patent Nr. 442 949. James Miller Neal in New York. Verfahren zur Herstellung von Leim. Leimlösung wird mit Säure zwecks Abscheidung des Chondrins versetzt, letzteres wird abfiltriert und in dem Filtrat mittels Alkohol das Glutin gefällt. Das Chondrin wird darauf mit dem Glutin gemischt. B.

Britisches Patent Nr. 10 941/1912. Franklin Herbert Kalbfleisch in Kalylon (New York). Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes. Gewöhnlicher (wasserhaltiger) Aluminiumsulfat wird in Form einer Lösung mit Magnesiumsulfat, dessen Kristallwasser nicht ganz ausgetrieben ist, gemischt, zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann durch Abkühlenlassen in feste Form gebracht. K.

Französisches Patent Nr. 441 548. Joseph Ledmann. Dampfapparat zum kontinuierlichen Befeuchten von Klebeschichten. Der Apparat besteht aus einer drehbaren Trommel, in dem die leimgebenden Stoffe in pulverisiertem Zustande der Einwirkung von Wasserdampf unterworfen werden und die ein spiralförmiges Rührwerk enthält. K.

Französisches Patent Nr. 116 773. Jules Léon Baud Bousfield. Band zum Zusammenhalten zweier Papierblätter in der Kälte. Das Band besteht aus Gelatinestreifchen. B.

Französisches Patent Nr. 449 027. Edmond Tourbier. Masse zum Abdichten von durchlässigen Gegenständen. Die Masse besteht aus Gelatine, Wasser, Kaliumbichromat, Glyzerin, Melasse, Weinsäure, doppeltkohlensaurem Holzmehl oder dgl., zum vulkanisierten Kautschuk. K.

Französisches Patent Nr. 447 737. Hermann Wolf. Verfahren zur Herstellung von flüssigem Dextrinleim. Dem flüssigen Leim wird Chloraluminium zugesetzt. B.

Französisches Patent Nr. 448 273. A. Berlan geb. Louis Dandelean. Masse, die mit Hilfe einer besonderen Nadel in Porzellan eingeführt dieses zusammenhält und ihm Dauerhaftigkeit erhöht. Die Masse besteht aus Tonerde, Eisenoxyd, Schwefel, Gummi arabicum und Talk. K.

Französisches Patent Nr. 447 641. Christoph Sedwak. Einrichtung zum Festwerden, Trocknen und Sammeln von Gelatinetafeln. Die Einrichtung besteht aus einer Trommel, auf die die Schicht aufgebracht wird; die Trommel wird durch ein zirkulierendes Kühlmittel gekühlt und steht durch ein Transportband mit einer Trockenkammer in Verbindung. Das Band schafft die durch Messer zerschnittenen Tafeln in die Trockenkammer. K.

Französisches Patent Nr. 447 480. Julius Loriau. Masse zum Verschließen der Lederschläuche von Luftreifen an Automobilen usw. Die Masse besteht aus Marron, roh oder besserem Pech, Glyzerin und Leinsamenmehl. K.

Französisches Patent Nr. 11 454. Pierre Tournay. Leim zum Leimen von Leder oder dergl. Der Klebstoff besteht aus einer Lösung von Zelluloid in Aceton, Alkohol, Aether, Essigsäure oder Gemischen dieser. K.

Französisches Patent Nr. 441 271. Hilde Hä Leather Cy. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels zur Kartonlederfabrikation. Man fällt zellulose Hydrozellulose und mischt damit Lederspäne oder Fasern. B.

Französisches Patent Nr. 144 159. Ludwig Sassel und Edmund Sassel. Produkt und seine Verwendung zum Flicken von Luftschläuchen. Das Produkt besteht aus Bestandteilen Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Von diesem bringt man etwas auf die verletzte Stelle, die hierdurch dadurch verschlossen ist. K.

Französisches Patent Nr. 443 996. Helmuried Curie und Louis Edert. Verfahren, um Bildchen auf Wachsleinwand oder dergl. zu befestigen. Als Klebstoff verwendet man ein Gemisch von Zelluloid, Harzen (Mastix), Alkohol, Essigsäure und evtl. Rizinusöl. K.

Französisches Patent Nr. 11 519. Charles Miscellet. Verfahren zur Herstellung eines starken, flüssigen und neutralen Leimes. Der noch heißen Leimlösung wird ein Salz wie Chlorzink, Chloraluminium, Chlormagnesium oder Magnesiumnitrat zugefügt. K.

Französisches Patent Nr. 16 183 (Zusatz zum Patent Nr. 443 271). Adolso Pinel. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus Johannisbrotkernen. Man setzt zu der Pasten des aus den Kernen des Johannisbrots gewonnenen Klebstoffes ein neutrales Salz (Alkalisulfat, Alkalichlorid, Erdalkalichlorid). B.

Oesterreichisches Patent Nr. 56 962. Julius Kantorowicz in Breslau. Verfahren zur Herstellung von mit kaltem Wasser flüssige Klebestoffe gebenden Stärkepräparaten. Stärke, lösliche Stärke oder helles Dextrin werden mit Wasser und alkalisch wirkenden Substanzen oder mit Säuren, leicht Sauerstoff abgebenden oder freimachenden Stoffen zu einem Brei gerührt und dann so oder nach vorheriger Verdickerung auf heißen Zylinder, Platten oder dergl. verkleistert und gleichzeitig getrocknet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56 525. Julius Kantorowicz in Breslau. Verfahren zur Herstellung von mit Wasser stark klebende Masse gebenden trockenen Klebstoffen aus Präparaten, die wie die bekannten Kartoffelflocken dargestellt sind. Die Präparate werden mit alkalisch oder sauer reagierenden Chemikalien, mit Sauerstoff leicht abgebenden Substanzen (Superoxyde) oder mit Sauerstoff freimachenden Stoffen (Chlorkalk) ohne Erwärmen der Mischung gemischt. K.

beitig oder ist es erforderlich, die Flüssigkeit stärker durchzuarbeiten, so kann man mehrere Paare von Zahnrädern anwenden. Die Pumpe eignet sich auch für andere Lösungsbahnen, wenn es sich darum handelt, regelmäßig zu fördern und Mittel durchzuarbeiten. S.

Oesterreichisches Patent 57 898. Vereinigte Kunstseide-Fabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden und Films aus Lösungen hoher Reduktion mittels hochgesättigter Zellulose-Lösungen. Die bekannten Zelluloselösungen mit ein Kupferoxyd oder Kupferoxychlorid in Gegenwart von Ammoniak sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzlich, da bereits sich infolge von Oxydation der gelösten Zellulose bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, nach kurzer Zeit nicht mehr verspinnbar. Bei ihrer Aufbewahrung sowohl wie bei ihrer Herstellung müssen niedrige Temperaturen von 0–5° beobachtet werden. Demgegenüber wurde festgestellt, daß ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür zur Darstellung beständiger und hochprozentiger Spinnlösungen geeignet sind. Infolge des Reduktionsvermögens des Kupferchlorürs wird die Zellulose nach ihrer Auflösung in Kupferchlorürammoniak im Gegensatz zum Kupferoxydammoniak und Kupferoxychloridammoniak vor Oxydationswirkungen bewahrt, selbst wenn man ohne Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur und auf hochprozentige Lösungen arbeitet. Kupferchlorür kann aber auch zum Auflösen von Kupferoxydammoniaklösungen an Zellulose und zum Beständigmachen derartiger Lösungen dienen. Wird in eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Kupferoxydammoniaklösung Zellulose so lange eingetragen, bis sich nichts mehr davon löst, so können nach Zusatz von Kupferchlorür bei gleichbleibendem Ammoniakgehalt weitere Mengen von Zellulose darin aufgelöst werden, und zwar zu derartig hochprozentigen Lösungen, wie sie mit Kupferoxydammoniak nicht erhältlich sind. Dazu kommt, daß auch solche Lösungen beständig sind. Mischt oder vermahlt man trockene Zellulose mit trockenem Kupferchlorür in molekularem Verhältnis innig, so erhält man ein bei Luftabschluß unbegrenzt haltbares und jederzeit verwendbares Pulver, das mit konzentrierter wässeriger Ammoniakflüssigkeit sofort eine gut verwendbare Spinnlösung ergibt. Man kann zu dem Zwecke auch so verfahren, daß man Zellulose mit Kupferchlorid imprägniert und durch schweflige Säure Kupferchlorür auf der Faser erzeugt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wird auf diese Weise ein in Ammoniakflüssigkeit leicht lösliches Produkt erhalten. Schließlich kann man die Zellulose zunächst mit Ammoniakflüssigkeit imprägnieren, worauf man Kupferchlorür in der Masse gibt und das Ganze durch Kneten zur Lösung bringt. Es werden z. B. in 900 g wässeriger Ammoniaklösung vom spez. Gewicht 0,900, worin 100 g Kupferchlorür aufgelöst worden sind, 50 g lufttrockene Zellulose, z. B. gut gebleichte Baumwolle, bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Unter gutem Rühren erhält man sehr rasch eine vollkommen klare homogene Lösung von blauer Farbe, die auch unter dem Mikroskop keine ungelösten Fasern erkennen läßt. Nach dem Filtrieren durch Wolle oder geeignete feine Gebilde wird durch Kapillaren oder schlitzartige Oeffnungen in z. B. konzentrierte warme Kali- oder Natronlauge gepreßt. Die Gebilde werden durch Waschen mit Säuren und Wasser von Kupferverbindungen befreit und schließlich unter Spannung getrocknet. Auch Säuren oder Lösungen von Salzen können als Fällmittel dienen, die Bildung der Gebilde erfolgt dabei jedoch nicht so rasch, auch sind die Gebilde von geringerer Festigkeit. S.

Schweizerisches Patent Nr. 57 500. Samuel Courtauld & Co. Limited, London und Sidney Nesbome Naggerts, Coventry (Engl.). Koagulierbad für die Herstellung von Fäden, Bändern und Films aus Viskose. Das Bad besteht aus Gemischen von verdünnter Schwefelsäure, Natriumsulfat und einer geringen Menge Zitronensäure. K.

Belgisches Patent 248 343. M. Denis in Mons und S. Hechstein in Brüssel. Einrichtung zum Spinnen von Zellulose- oder Zelluloselösungen und zur Wiedergewinnung der verwendeten Lösungsmittel. Eine Luftmenge ferner dieselbe läuft kontinuierlich in geschlossenem Kreislauf um, auf dem die Spinnvorrichtungen verteilt sind. Die Lösungsmitteldämpfe werden aufgefangen und der Einwirkung chemischer und physikalischer Mittel unterworfen, um die Lösungsmittel wiederzugewinnen. S.

Belgisches Patent 247 990. E. Girard in Lyon. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und anderer Zelluloseerzeugnisse aus Viskoselösungen. Die rohe Viskose wird in ein erhitztes Metallsalzbad eingeführt, das gebildete Zelluloseerzeugnis wird in ein saures Bad gebracht und dann gewaschen und getrocknet. S.

Belgisches Patent 247 992. E. Girard in Lyon. Verfahren zur Reinigung von Zellulose, die zur Herstellung künstlicher Textilprodukte dienen soll. Zur Herstellung gereinigter Zellulose wird Methylalkohol benutzt, der mit Formol versetzt ist. S.

Belgisches Patent 249 325. L. Jaraczo in Berlin-Westend. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden. Apparatevorrichtungen, die durch feine Oeffnungen an Fäden geformt sind, werden mit Koagulationsmitteln behandelt. S.

Belgisches Patent 248 134. Le Soliveris in ... und E. Girard in Lyon. Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und anderen Zelluloseprodukten aus Viskose. Als Fällbad für die Viskoselösung wird ein Gemisch von Salzlösungen und Säuren benutzt. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 256 141 vom 7. IV. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Umwandlung von dem natürlichen Kautschuk entsprechenden Produkten. Durch die Patente 235 423, 235 433, 235 686 und das französische Patent 13 931, Zusatz zu 419 316 sind Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Massen geschützt. Verfahren, die darin bestehen, daß man gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Erythren oder deren Homologe und Analoge oder Gemische derselben polymerisiert. Es wurde gefunden, daß diese kautschukähnlichen Substanzen sich nach denselben Methoden vulkanisieren lassen wie der natürliche Kautschuk und dabei Massen liefern, die dem bekannten vulkanisierten Kautschuk gleichwertig, zum Teil sogar überlegen sind. Diese Tatsachen heben sich in keiner Weise voraussehen, da über den Wesen der Vorgänge beim Vulkanisieren des Kautschuks noch vollkommene Unklarheit besteht. Man konnte daher nicht wissen, ob auch die Analogen des Kautschuks das gleiche Verhalten gegenüber vulkanisierenden Mitteln zeigen würden wie der Kautschuk selbst. Noch weniger ließ sich voraussehen, ob die etwa erhältlichen Vulkanisierungsprodukte auch die technisch wertvollen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks besitzen würden. Beispiel: 4 Teile des kautschukähnlichen Produktes, welches bei der Polymerisation des Erythrens erhalten wird, werden in 100 Teilen Benzol gelöst. Man fügt eine Lösung von einem Teil Schwefelchlorür in 44 Teilen Schwefelkohlenstoff hinzu und läßt die Mischung 1 ½ bis 2 Minuten stehen. Hierauf gießt man sie in Alkohol. Es scheidet sich beim Umrühren eine Masse ab, welche sich von der ursprünglichen durch erhöhte Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenen Agenzien auszeichnet. K.

D. R.-Patent Nr. 257 401 vom 7. II. 1912. Firma S. H. Cohn in Neukölln. Verfahren zur Herstellung von kautschukartigen und gleichzeitig nichttrocknenden Massen aus Holzöl ohne andere fette Oele und Harze. Holzöl wird mit Terpenen oder deren Abkömmlingen vom Mindestsiedepunkt 170° versetzt. Zur Verwendung gelangen z. B. altes, sogenanntes ranziges Terpentinöl, Kienöl, Terpineol u. dgl. Frisches Terpentinöl kann man z. B. für den bezeigten Zweck durch Hindurchblasen von Luft oder Sauerstoff bei gelindem Erwärmen geeignet machen. K.

D. R.-Patent Nr. 258 180 vom 22. VIII. 1911. Italienische Metallkapselfabrik Akt.-Ges. in Italia. Verfahren, um die von eisernen Rahmen umschlossenen Korkzwischenlagen dauernd in der Umrahmung festzuhalten. Durch das nachstehend beschriebene Verfahren wird es ermöglicht, daß der Kork von dem eisernen Rahmen dauernd festgehalten werden kann. Bevor der Kork in die eisernen Rahmen gebracht wird, wird er so stark erhitzt, daß sämtliche Feuchtigkeit aus dem Kork herausgetrieben wird. Hat er so ein kleinstes Volumen erreicht, wird er in die eisernen Rahmen gepreßt, dann in feuchten Räumen aufgestellt, damit er wiederum Feuchtigkeit aufnehmen kann, und schließlich mit einem schützenden Asphaltanstrich versehen. Entweicht jetzt noch etwas Feuchtigkeit durch den Anstrich, so kann der Kork höchstens das Volumen wieder erreichen, das er gehabt hat, als er keine Feuchtigkeit enthielt, er wird auch dann nicht aus dem Rahmen herausfallen, da er ja von vornherein bei diesem Volumen in den Rahmen gepreßt wurde. K.

D. R.-Patent Nr. 257 813 vom 24. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Verbesserung des Kühlgeruches und Verbessern von künstlichem Kautschuk. Durch die Patente 250 690 und 264 548 sind Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk geschützt, die darin bestehen, daß man Isopren mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erhitzt oder aber in der Kälte oder Wärme dem Einfluß organischer Substanzen, wie Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glyzerin und ähnlich sich verhaltender Körper unterwirft. Die danach erhältliche Masse zeigt aber oft den Uebelstand, daß nach dem Walzen die ausgewalzten Felle beim Trocknen an der Luft leicht klebrig werden und teilweise verharzen. Es wurde nun gefunden, daß man diesem Uebelstand dadurch abhelfen kann, daß man diese Substanz mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen behandelt. Beispiel 1: Die durch Erwärmen von Isopren in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhaltene kautschukartige Substanz wird zu dünnen Fellen ausgewalzt. Die etwa weißen oder mehr oder weniger gefärbten Felle werden danach 24 Stunden in 2prozentiges Ammoniakwasser gelegt und dann in der üblichen Weise an der Luft oder im Vakuum getrocknet. Beispiel 2: Man walzt die durch Erhitzen von Isopren gewonnene kautschukartige Masse zu dünnen Fellen aus und massiert die Felle 1 bis 2 Tage lang in einer Lösung von Dimethylamin. Die Felle nehmen beim Trocknen einen gelblichen Ton an und halten sich vorzüglich. K.

D. R.-Patent Nr. 257 814 vom 26. X. 1909. Leonhard Kremmer in Riga-Thorensberg, Kurland. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Quark. Das Verfahren stützt sich auf die Beobachtung, daß Quark, welcher längere Zeit auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzt wird, ganz andere physikalische Eigenschaften besitzt als der nur kürzere Zeit auf diese Temperatur erhitzte bezw. der bis beinahe zum Siedepunkt des Wassers erwärmte Quark. Durch das längere Erhitzen verliert der

Quarz die Zähigkeit und nimmt die Form von körniger Grösse an, deren Partikel locker zusammenhängen, aber nicht klebrig sind. Dieser Zustand der Masse, welcher nach vorliegender Erfindung erreicht wird, ist nun für die weitere Behandlung — das Pressen — geeignet, da die einzelnen Teilchen das Wasser und die Luft durchlassen, so daß das Endprodukt eine durchaus homogene Masse darstellt. Es ist zu bemerken, daß ein annähernd auf 60° C erwärmter Quark, welcher den oben Zustand noch nicht erreicht hat, zwar grieslig aussieht, jedoch ist dieses Produkt nach dem Pressen und der darauffolgenden Behandlung mit Formaldehyd und Trocknen sehr brüchig und nicht dauerhaft. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung besteht also in folgendem: Man erwärmt vorher etwa 60 Prozent oder mehr Feuchtigkeit enthaltenden Quark, ohne Wasser dazuzugeben, unter beständigem Rühren und erhält ihn so lange auf der Siedetemperatur des Wassers, bis er aus dem beim anfänglichen Erwärmen eintretenden zähflüssigen und zähen Zustand in die Form von körniger Grösse übergegangen ist, worauf er in Formen gepreßt wird, um die Luft und das Wasser zu entfernen. Das erhaltene Produkt wird sodann in bekannter Weise mit Formaldehyd behandelt und dann getrocknet. K.

D. R.-Patent Nr. 288900 vom 5. V. 1912. Dr. Walter Mossel in Berlin-Treptow. Verfahren zur Herstellung fester, elastischer und teilweise schon gut blasender Massen aus trocknenden oder halbtrocknenden fetten Oelen. Das Verfahren besteht darin, daß nur ganz geringe Mengen von Metall den Oelen zugesetzt werden. Bei solchen Mengen denn man längere und höhere Erhitzen, ohne daß Zersetzungen in weitgehender Art eintreten. Man erhält auf diese Weise Körper von den oben beschriebenen wertvollen Eigenschaften, wie sie sich nach dem bekannten Verfahren nicht herstellen ließen. Das Verfahren wird beispielsweise in folgender Art ausgeführt. Man verwendet 1 g Blei auf 1 kg Leinöl oder Rizinusöl und erhitzt so lange, bis die regelmäßige Gasentwicklung bei einer Temperatur von etwas über 300° erfolgt und damit das Ende des Prozesses erreicht ist. Das Oel dann nach Belieben auf irgend eine Weise geläutert werden. Je nach Beschaffenheit des Endproduktes kann man die Zusatzmenge des Metalles abändern. Die bisherigen Versuche haben ergeben, daß die minimalen Zusatzmengen von 0,2 g bis 4 g Metall pro Kilogramm Oel schwanken. Läßt man das Metall nur so lange einwirken, bis ein gelblich-grünes Oel entstanden ist, so kann dieses z. B. in einer Bodenfeldtrommel oder in einem anderen mit Rührwerk oder Heizvorrichtung versehenen Apparat bei einer Temperatur von etwa 100° bis 125° C unter Durchblasen von Luft so lange geschlagen werden, bis ein zähflüssiges Produkt entsteht, welches sich besonders durch seine schöne dolgelbe Farbe auszeichnet. Durch Zusatz von Harz und Kopal lassen sich die Eigenschaften der gewonnenen Erzeugnisse in Bezug auf ihre Zähigkeit noch modifizieren. K.

Technische Notizen.

Ueber Holzölsuntersuchungen. (Von Dr. W. Hoepfner und R. Hermann, Nahrungsmittel-Chemiker. (Mitteilung aus dem Handelslaboratorium von Dr. M. Hengl..., Hamburg.)

Eine Untersuchungsmethode hat für die Praxis erst dann vollen Wert, wenn sie es ermöglicht, in einfacher Weise ohne große Apparaturen, Aufschluß über das Wesen eines Produktes zu geben. Auch Betriebe ohne besonders eingerichtete Laboratorien, ohne chemisch gebildete Kräfte müssen in der Lage sein, sich ein Bild über das zu verarbeitende Rohmaterial zu verschaffen. So ist es besonders in der Holzöl verarbeitenden Industrie. Der Verbrauch dieses Oeles hat im Laufe der letzten Jahre sehr zugenommen, die Auffindung der Möglichkeit, ... Produkte aus diesem Material herzustellen, haben seinen Preiswert noch gesteigert, und heute sehen wir in dem Holzöl, wenn auch nicht einen gefährlichen Konkurrenten des Leinöls, so doch ein ideal in seiner Verwendung ebenbürtiges Produkt. Wir wissen aus sicherer Quelle, daß das chinesische Holzöl in den ersten Jahren häufig bereits im Auslande durch Zusatz von Fremdölen verfälscht worden ist, teilweise aus ...sen ... teilweise um die Feststellung der Identität zu erschweren, um also die wahre Beschaffenheit dieses Materials ... zu bekommen. Wurde eine solche Verfälschung entdeckt, dann ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen, einige Forscher nahmen an, daß besonders Oel aus den Kernen ... Tolgotrees ... verwendet wurde, andere glaubten, daß Erdnußöl resp. Tran zum Verschneiden gebraucht worden. Erst nachdem eine ganze Reihe von Untersuchungen über das Holzöl vorlag, war es möglich, sich über die wahre Beschaffenheit ein klares Bild zu machen, um allen Dingen festzustellen, wie das Produkt in reinem Zustand sich verhält, wie die chemischen, wie die physikalischen Konstanten sich verhalten.

Den Arbeiten von ... Meister, Norman und anderen ist es zu danken, daß wir heute über dies Material besser orientiert sind. Wir können aus den Untersuchungen ersehen, daß das Material in seinen Eigenschaften sehr von Gewinnungs- und Lagerungsverhältnissen abhängig ist, daß die Auswahl der zum Pressen benutzten Nüsse, Temperatur und Zeitdauer einen Einfluß auf die Beschaffenheit des Oeles sind. In der Praxis waren bisher mancherlei Methoden in Gebrauch, um die Reinheit des Holzöles zu kontrollieren. Die Feststellung der Jodzahl, des spezifischen Gewichtes, das Glastafel-Trockenverfahren haben jedoch nicht das gewünschte sichere Resultat geliefert, die ermittelten Konstanten erwiesen sich als zu sehr schwankend, um Zusätze selbst größerer Art erkennen zu können. Vor noch nicht langer Zeit wurde die Erfahrung gemacht, daß das chinesische Holzöl einen weit größeren Brechungskoeffizienten besitzt wie die meisten uns bekannten Oele. Diese Eigenschaft läßt sich sehr gut für das Erkennung des Holzöls verwenden. Merkwürdigerweise schwanken aber auch die in der Literatur angegebenen Brechungswerte nicht unerheblich. Sie liegen gewöhnlich von 1,503 bei 14 bis 20° C., nur eine mehrfache Literaturangabe zeigt den Wert 1,5238.

Da wir uns häufig mit chinesischem Holzöl zu befassen hatten, haben wir dem Material unsere ganze Aufmerksamkeit zugewendet und unsere Erfahrungen in einer größeren Abhandlung in der Chemiker-Zeitung niedergelegt. Uns standen 37 Oele, vorzüglich Hankow-Oele, zur Verfügung, die wir in der Weise analysierten, daß wir zuerst den üblichen Gang der Fettuntersuchung durchmachten, anschließend daran den Brechungskoeffizienten ermittelten und unsere Untersuchungen auf ein später unten zu beschreibenden Verfahren ausdehnten. Die von uns bei den Brechungskoeffizienten ermittelten Werte lagen erheblich über 1,503. Bei 24 Proben, die wir auf Grund der Gesamtanalyse als rein ansprachen, fanden wir Werte von 1,5110 bis 1,5202 bei 20° C. Drei Proben mit geringeren Brechungskoeffizienten von 1,5030—1,5085 wurden jedoch infolge ihres sonstigen Verhaltens als unrein ausgeschaltet. Außerdem haben wir bei allen Proben in Untersuchungsverfahren angewendet, das seit neuerer Zeit von New-York aus empfohlen wird, und sich unter dem Namen „Bruce-Methode" in der „Oil Paint and Drug Reporter" veröffentlicht findet. Der Wortlaut dieses Verfahrens ist folgender:

„In eine Glasröhre von ... Durchmesser und ... Länge werden 10 ccm reines Holzöl gebracht. In eine andere Glasröhre bringt man das zu untersuchende Oel. In eine dritte Röhre dieselbe Menge reines Holzöl, dem man 8—10% eines Fremdöles zusetzt. Die drei Röhren werden in ein Oelbad, das eine Temperatur von ungefähr 280° C. hat, eingehängt. Sind die Gläser im Oelbade, soll die Temperatur 280—285° C betragen, weil die Röhren eine geringe Abkühlung bewirken. Man hält das Oelbad genau 9 Minuten auf der vorgeschriebenen Temperatur; sofort werden die Gläser herausgenommen und die Unteren hergegeben mit dem reinen Holzöl und dem Holzöl, dem 8—10% Fremdöl zugesetzt ist, verglichen. Nachdem die Gläser aus dem Oelbade herausgenommen sind, wird der Inhalt eines jeden Röhrchens mit einem kleinen Spatel durchstochen. Reines Oel ergibt einen festen, klaren Schnitt und die Schnittfläche erhält eine glatte Linie, wenn das ... das Oel durchschnitten hat. Während ein Oel, das weniger als 8% Verunreinigungen hat, ... ist, und dessen Einschnitt ... wird eine Verunreinigung mit 10% ... und eine Verunreinigung über 10% in den meisten Fällen flüssig bleiben."

Die Tatsache des Festwerdens von Holzöl beim Erhitzen ist schon seit einiger Zeit bekannt und bereits in Form einiger Untersuchungen verwertet. Die Möglichkeit, diese Eigenschaft zu einem Prüfungsverfahren zu verwerten, lag demnach sehr nahe und die Resultate unserer Nachprüfung überzeugten die Brauchbarkeit eines solchen Verfahrens. Bei der Prüfung unserer Oelproben nach der Bruceschen Methode haben wir bei genauem Einhalten der gegebenen Vorschriften jedoch nicht in allen Fällen ein zufriedenstellendes Resultat erzielt. Beim Erhitzen auf 280° C. wurden selbst reine Holzöle nicht in allen Fällen so fest, daß sie den Anforderungen der Härte und Schnittbarkeit entsprachen. Wir haben die Erhitzungsdauer und die Intensität des Wärmeeinflusses ausgedehnt und bei einem 12 minutenlangen Erwärmen auf 310° befriedigende Resultate erzielt. Die bereits oben erwähnten drei Oelproben mit auffallend niedrigem Brechungskoeffizienten die außerdem gering auch eine tiefere Jodzahl zeigten, wurden selbst bei höherem Erhitzen nicht fest, ebenso ergab die Methode bei selbstbereiteten Mischungen von Holzöl mit Rübenöl und Tran negative Resultate. Die Brucesche Methode läßt sich also in etwas modifizierter Form für die Erkennung reiner Holzöle sehr gut verwerten; ist auch für die Fabrikpraxis gut zu gebrauchen, da sie keine geschulte Kraft erfordert und nur einfache Apparate benötigt.

Theoretisch ließe sich das Verfahren noch weiter ausdehnen, wenn es möglich wäre, dem festen Polymerisationsprodukt event. vorhandene Fremdöle mit Hilfe eines Extraktionsmittels zu entziehen. Wie bekannt, ist das feste Holzöl gegen die bekannten Fettlösungsmittel indifferent. Praktisch ist diesem Ziel, soweit uns bekannt, nicht erreichbar, weil die Gegenwart auch kleiner Mengen von Fremdölen die Polymerisation hindert. Sollte das Ausfall der Bruceschen Verfahrens zweifelhaft sein, so empfehlen wir den Brechungskoeffizienten festzustellen.

Betreffs der sonstigen Untersuchungsbefunde stimmen unsere Resultate mit den in der Literatur angegebenen ziemlich überein. Die Jodzahlen zeigen Schwankungen von 160—171. Zu ihrer Ausführung bedient man sich des Verfahrens nach Hübl, indem 0,1 bis 0,14 Gramm des Oeles in 10 ccm Chloroform gelöst mit 20 ccm der gereinigten Lösung 14 Stunden an einem dunklen Orte aufbewahrt werden. ...



Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39 b. 204 176. Verfahren zur künstlichen Verfärbung von Wood[illegible] für die Kunsttischlerei. — Deutsche Werkstätten für Handwerkskunst G. m. b. H., Hellerau b. Dresden. — 2. IV. 11.

39 a. 384 154. Maschine zum Waschen von Kautschuk. — Maschinenbau [illegible] & Koeg[illegible], Spandau. — 10. III. 11.

22 i. S. 36 074. Dickflüssige Appretur-Lösung aus [illegible] Tragant. — R. [illegible] in Neunkirchen. — 25. XI. 11.

39 b. M. 47 156. Verfahren zur Herstellung glänzender Zelluloseüberzüge aus Zellulose, Zelluloseersatz o. dgl. mit einer Kupferoxydlösung. — Gustav Müller, Köln. — 22. V. 12.

29 b. P. 26 987. Verfahren zum Auflockern von Textilfasern. — [illegible] in Neapel. — 6. XII. 10.

39 a. B. 36 276. Verfahren zur Herstellung von an der Oberfläche glatten und glänzenden Zelluloidplatten. — Rheinische Gummi- und Zelluloid-Fabrik, Mannheim-Neckarau. — 10. IX. 12.

17 c. F. 34 116. Kopalersatz. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 29. III. 12.

12 o. W. 38 206. Darstellung von Zelluloseestern. — Dr. Alfred Wohl in Danzig. — 21. VIII. 11.

39 b. B. 67 557. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. — C. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. — 20. V. 12.

39 b. B. 60 287. Verfahren zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kautschuk oder dgl. — Dr. Gustav [illegible] Wilna. — 26. VII. 14.

39 b. C. 21 666. Verfahren zur Herstellung einer zur Kunstleder, Kunstgummi, Dichtungsmaterial und dgl. verarbeitbaren plastischen Masse. — John Stuart Campbell, London. — 1. III. 12.

39 b. G. 47 046. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus synthetischem Isopren. — Court Karl Friedrich [illegible] Gand, Christiania (Norw.) — 8. VII. 12.

22 d. C. 27 420. Herstellung hart, elastisch und glänzend auftrocknender Lacke aus Holzöl. [Zus. z. Pat. 257 601] — S. H. Cohn in Neukölln. — 4. X. 11.

12 o. B. 66 711. Hexosentriglycerid[illegible]. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen. — 12. II. 12.

12 o. F. 34 992. F. 34 671 u. 34 50. Kopalersatz. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 6. VI. 12, 44. VI. 12 und 25. VII. 12.

12 o. B. 67 002. Isoprenderivate. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen. — 31. V. 12.

39 b. B. 66 426. Verfahren zur Herstellung isolierender Massen aus geschmolzenen Kautschukabfällen. — The Brown Hadden Company Limited, London. — 28. II. 14.

39 b. L. 34 557. Verfahren zur Herstellung eines für die Verarbeitung auf plastische Massen besonders geeigneten Kautschuks. — François Ledoux, Villeurbanne (Rhône) und Raoul Pangonge, Lyon. — 16. XII. 11.

12 o. K. 48 162. Darstellung von Acetylcellulose. — Knoll & Co., in Ludwigshafen. — 4. VI. 11.

17 c. W. 39 008. Darstellung von Zelluloseestern. — Dr. Alfred Wohl in Danzig. — 21. VIII. 11.

17 c. K. 53 737. Kondensationsprodukte des Acetylcellulose. — Dr. F. Koetzle in Bühl. — 4. I. 13.

39 g. L. 14 364. Herstellung von Kunstgespinsten aus Sachen Korkspänen. — Industrie-Ges. m. b. H. in Wiesbaden. — 29. VI. 14.

Erteilungen:

8 b. 251 144. Mechanisch betriebene Durchstreichvorrichtung für das Unterlagegewebe mit darauf mustergemäß aufgetragener loser Linoleummasse zu Inlaid-Linoleumpressen. Zus. z. Pat. 259 747. — Bremer Linoleumwerke Delmenhorst, Delmenhorst. — 29. X. 11.

8 b. 259 417. Verfahren zur Herstellung von Inlaidlinoleum, bei welchem die Musterteile auf einer Platte zum Muster zusammengelegt und mittels einer Nadelplatte aufgenommen und auf die Jute abgelegt werden. — Bremer Linoleumwerke Delmenhorst, Delmenhorst. — 27. VII. 09.

29 b. 259 716. Verfahren zur Herstellung von aus Kunstseide-, Tüll- und Filmerzeugung und zu plastischen Massen geeigneten Lösungen von Zellulose oder ihr nahestehenden Derivaten. — Dr. Ernest Beal, Brüssel. — 11. VI. 12.

39 b. 259 783. Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata u. dgl. aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften. — Dr. Heinrich Colloseus, Berlin. — 19. IX. 13.

40 a. 259 731. Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Cupal[illegible]-[illegible] Ammoniak unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des Ammoniaks. — Paul Schmidt & Desgraz G. m. b. H., Hannover. — 1. V. 12.

38 h. 259 465. Verfahren zur Verbesserung der antiseptischen Imprägnierung und langsamen Wirkung von Teerölen, die vorzugsweise zur Konservierung von Holz dienen sollen. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. — 27. IX. 11.

39 a. 259 720. Kollergang, besonders zum Vulkanisieren von Gummi. — Paul Baum, Berlin-Schöneberg. — 4. I. 11.

39 a. 259 771. Verfahren zum Abscheiden von Kautschuk aus Kautschukmilch. — Fa. Wilhelm Grothe, Dortmund. — 22. VI. 11.

44 b. 259 465. Verfahren zur Herstellung eines Grundmusters für Tafeln aus Kunststoffen. — Hilde [illegible] Company, eingetragene Genossenschaft, [illegible], Mass. V. St. A. — 21. VI. 11.

39 b. 259 772. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz brauchbaren Produkts. Zus. z. Pat. 250 930. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 26. V. 12.

39 b. 259 797. Verfahren zur Herstellung eines Hartgummiersatzes. — Rudolf Kaleschke, Frankfurt a. M., und Metall- und Isolier-Werke G. m. b. H., Meiningen, Meiningen. — 22. I. 12.

39 a. 259 846. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen; Zus. z. Pat. 256 463. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 29. VI. 12. — Priorität aus der Anmeldung in Oesterreich vom 15. VII. 11 anerkannt.

30 g. 259 [illegible]. Vulkanisierpresse mit mehreren übereinander angeordneten Zwischenplatten. — M. A. Ollier & Co. in Clermont-Ferrand. — 3. IX. 11.

Die Tätigkeit des deutschen Patentamts im Jahre 1917 unter besonderer Berücksichtigung der Klassen 39 (Horn und plastische Massen) und 38 (Holzbearbeitung und -konservierung).

Die vergleichende Statistik des Kaiserlichen Patentamts für das Jahr 1917 im Mitteilungsblatt des Blattes für Patent-, Muster- und Zeichenwesen gewährt einen interessanten Einblick in die Tätigkeit der deutschen Patentamts im verflossenen Jahre.

Im Jahre 1917 gingen 45413 Patentanmeldungen bei dieser Behörde ein und wurden 13[illegible] Patente erteilt.

Von den Klassen 39 (Horn, Elfenbein und andere Schnitzstoffe [außer Holz], Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen) und 38 (Holzbearbeitung und Holzkonservierung) dürften die folgenden, gedrängten Statistik entnommenen Zahlen für den Leserkreis unserer Zeitschrift von besonderem Interesse sein.

Kl.	Zahl der Anmeldungen 1917	Zahl der erteilten Patente 1917
39	264	74
38	354	54

Am Jahresschluß waren Patente in Kraft geblieben Kl. 39: 263, in Kl. 38: 301.

Zu erledigen waren Patentanmeldungen 1917 in Kl. 39: 391, in Kl. 38: 480, davon wurden erledigt durch Patenterteilung in Kl. 39: 74 und in Kl. 38: 48.

Beschwerden gingen ein 1917 in Kl. 39: 47 und in Kl. 38: 48.

Kl.	Zahl der Einsprüche	Zahl der Anmeldungen, in denen Einspruch erhoben wurde	Versagungen des Patents	Beschränkungen d. Patentanspruchs
			infolge Einspruchs	
39	33	23	13	1
38	29	17	6	—

Gebrauchsmuster wurden 1917 angemeldet und eingetragen

	angemeldet	eingetragen
in Kl. 39	61	30
in Kl. 38	544	14[illegible]

Warenzeichen wurden 1917 angemeldet und eingetragen

	angemeldet	eingetragen
in Kl. 7l Holz-, Kork-, Horn-, Schildpatt-, Elfenbein-, Meerschaum-, Zelluloid- und ähnliche Waren, Drechsler- und Schnitzwaren	26	43
in Kl. 15 Gummi-, Kautschuk- und Guttaperchawaren, auch Rohstoffe	201	106
in Kl. 7 Dichtungs- und Packungsmaterialien, Wärmeschutz- und Isoliermittel, Asbestfabrikate, Putzwolle	93	87
in Kl. 13 Firnisse, Lacke, Harze, Klebstoffe, Wichse, Bohnermasse u. dgl.	465	353

K.

Verantwortlicher Schriftleiter: [illegible] in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Gustav [illegible] Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Foche (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Hantien (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pantlewski-Posen), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15. Mai 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 10

[Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.]

Zur Unterscheidung echter und imitierter Makobaumwolle

Von Prof. Dr. Alois Herzog.

[Mit 3 Originalmikrophotogrammen.]

Die ägyptischen Baumwollen zählen dank ihren vorzüglichen technischen Eigenschaften zu den bevorzugtesten Baumwollsorten des Welthandels. Für die deutsche und österreichische Textilindustrie kommt hauptsächlich die von dem französischen Ingenieur Jumel in den 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts in Aegypten eingeführte Jumel- oder Makobaumwolle in Frage. Ihr großer Wert liegt sowohl in der leichten Mercerisierbarkeit als auch in der allgemeinen Beliebtheit, deren sich aus Makobaumwolle hergestellte Fabrikate im großen Publikum zu erfreuen haben.

Die Makobaumwolle ist zwar nicht sehr rein und auch nicht besonders gleichmäßig in der Farbe, aber fein und langstapelig, so daß sie sich zur Herstellung von feinen Gespinsten und Web- und Wirkwaren ganz besonders gut eignet. Nach den Untersuchungen J. v. Wiesners[1]) mißt das Einzelhaar durchschnittlich 3,57 cm in der Länge und 25,2 μ in der Breite. Letztere Angabe bezieht sich auf die durchschnittlich breiteste Stelle des Haares. Die Farbe ist rein weiß, mit einem Stich ins Rötlichgelbe, rein gelblich.

Wie Scobel[2]) angibt, betrug die Weltproduktion an Baumwolle im Jahre 1907 3750000 Tonnen, davon entfielen 312000 Tonnen (= 8,3%) auf Aegypten. Trotz der großen Nachfrage nach ägyptischer Baumwolle sind die Aussichten für eine wesentliche Ausdehnung des Baumwollgebietes in Aegypten wenig günstig, da man wegen der erforderlichen Bewässerung an die Nähe des Nils gebunden ist[3]).

Unter solchen Umständen ist es nicht zu verwundern, daß vielfach das Verlangen hervortritt, noch anderen Baumwollsorten von zumeist ähnlich geringerer Qualität das Aussehen der echten Mako zu verleihen. Im besonderen werden zu diesem Zweck mittelgute nordamerikanische Baumwollen, daneben aber auch geringwertige indische Sorten verwendet, denen durch künstliche Färbung oder durch Dämpfen unter höherem Druck der Farbenton der echten Mako gegeben wird. Für die Farbengebung kommen nach Dr. E. G.[1]) und F. Erban[2]) hauptsächlich direktziehende und Schwefelfarbstoffe in Frage, daneben aber auch Eisensalze.

Da nun die ursprünglichen Eigenschaften der Baumwolle beim Färben oder Dämpfen keine Veränderung, zum mindesten keine Verbesserung erfahren, ist es in vielen Fällen von praktischer Wichtigkeit festzustellen, ob echte Mako oder eine Nachahmung vorliegt. Der chemische Nachweis künstlicher Färbungen verursacht nach Dr. E. G. und F. Erban keine nennenswerten Schwierigkeiten, ebenso ist es leicht zu entscheiden, ob eine durch Eisensalze hervorgerufene Bräunung vorliegt. Weit schwieriger gestaltet sich die Untersuchung, wenn die Färbung durch längeres Dämpfen unter höherem Druck hervorgerufen ist. F. Erban, dem wir diesbezügliche Untersuchungen verdanken, bedient sich zum Nachweis gedämpfter Baumwolle verdünnter Salpetersäure.

Wie E. G. am Schlusse seiner oben genannten Arbeit angibt, dürfte der Nachweis von echter und imitierter Makobaumwolle auch auf mikroskopischem Wege durchführbar sein. Er sagt wörtlich: „Man könnte gegebenenfalls auch das Mikroskop bezw. Mikrophotographie zu Hilfe nehmen, indem man die Gleichmäßigkeit der Windungen und die Dicke, bezw. Breite der Fasern ermittelt. Doch gehört dazu große Erfahrung und ein besonders eingerichtetes Laboratorium, so daß wir von diesen selten in Betracht kommenden Untersuchungen hier absehen können." Angeregt durch diese Bemerkungen habe ich versucht, an meine vor kurzem durchgeführten Untersuchungen über die Mikrostruktur der Baumwollen des Handels[3]) anzuknüpfen und die Feststellung der Makobaumwolle auf mikroskopischem Wege vorzunehmen. Ich ging hierbei von der Voraussetzung aus, daß das Mikroskop im analytischen Laboratorium des Textilchemikers ebenso Daseinsberechtigung habe wie eine chemische Wage oder ein Kolorimeter. Allerdings kann nicht oft genug betont werden, daß

[1]) J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 1903. 2. Aufl.
[2]) Scobel, Geographisches Handbuch. 1910. 5. Aufl.
[3]) XII. Bericht der kolonialwirtschaftlichen Komitees. 1910.

[1]) Chemisches Textilblatt. 1912. Nr. 19.
[2]) Monatsschr. f. Textil-Ind. 1912. Nr. 6 und Oesterr.-ung. Zeitg. f. Wirker u. Stricker. 1912. Nr. 6.
[3]) Kunststoffe.

eine erfolgreiche Betätigung auf mikroskopischem Gebiete nur dann zu schaffen ist, wenn der Untersuchende erst nach entsprechender theoretischer und praktischer Vorbereitung an die Lösung spezieller textilchemischer Fragen herantritt[1]. Ob der Durchschnittstextilchemiker von heute über derartige Vorkenntnisse auf mikroskopischem Gebiete verfügt, ist allerdings sehr zu bezweifeln. Ungeachtet dessen liegt es im Interesse der Sache, daß auch die mikroskopische Seite der Untersuchungstechnik, sofern sie zum Ziele führt, Berücksichtigung finde und dementsprechend eine weitere Ausbildung erfahre.

Wie ich bei früheren Untersuchungen verschiedenster Baumwollmarken des Handels nachgewiesen habe, ist die Hauptmenge der natürlichen Farbstoffe im Inneren der Haare, und zwar in den daselbst vorkommenden Eiweißresten aufgespeichert. Ein geringer Teil der Färbung ist auf Rechnung der Cellulose bzw. der Zellwandung zu setzen. Eine Ausnahme hiervon machen nur die Nankingwolle und einige technisch belanglose Baumwollen, bei denen der Farbstoff auch in der Zellwandung, namentlich in den dem Zellkanal benachbarten Teilen in größeren Mengen zu finden ist. Chemische Bestimmungen des Stickstoffgehaltes bestätigten, daß die natürliche Färbung der Haare mit dem Eiweißgehalt in innigem Zusammenhange steht. Das bezügliche Zahlenmaterial ist in der Originalarbeit niedergelegt.

Da nun die Makobaumwolle nur Eiweiß von gelbbräunlicher oder rotstichiger Färbung besitzt, läuft ihr analytischer Nachweis im wesentlichen darauf hinaus, die gefärbten Eiweißteilchen des Faserinnern möglichst einfach und deutlich sichtbar zu machen. Nach vielfachen Versuchen mit verschiedenen, teils chemisch, teils physikalisch wirkenden Aufhellungsflüssigkeiten bin ich zur Ueberzeugung gelangt, daß sich im vorliegenden Falle die von Molisch[2]) zum Nachweis von Fetten angegebene Präparationsflüssigkeit am meisten empfiehlt. Die Herstellung derselben erfolgt durch Mischen von gleichen Volumteilen wässeriger konzentrierter Kalilauge und konzentriertem Ammoniak. Das mikroskopische Präparat wird nun zweckmäßig in folgender Weise hergestellt. Von dem zu prüfenden Garnpost wird ein ganz kurzes Fadenstück abgeschnitten und dieser auf einem Objektträger in einem Tropfen Kalilauge-Ammoniak mit Nadeln gut verteilt (Fig. 1).

Sodann wird ein Deckgläschen aufgesetzt und die an den Rändern vortretende überschüssige Flüssigkeit mit Filterpapier weggenommen. Bei der nun folgenden mikroskopischen Durchmusterung des Präparates treten die im Innern der Haare befindlichen braunen Eiweißteilchen sehr klar in Erscheinung. Die Beobachtung wird durch die beim Präparieren gleichzeitig stattfindende Mercerisation wesentlich unterstützt, denn die störenden Rauhigkeiten der Faseroberfläche verschwinden, wohingegen die Zellwandung ein glasig durchsichtiges Aussehen annimmt. Bei der Prüfung des Präparates ist ein Abbescher Beleuchtungsapparat, der an besseren Mikroskopstativen ohnehin immer angebracht ist, dringend erforderlich, da es in erster Linie auf die Betrachtung des sogenannten Abbeschen Farbenbildes ankommt. Bei dieser Art der Untersuchung im vollen Beleuchtungskegel verschwinden die Umrisse und Strukturen der Fasern nahezu vollständig, und nur die gefärbten Anteile des Präparates treten außerordentlich klar hervor. Mit Leichtigkeit läßt sich hierbei jede Spur des im Faserinnern faden- oder plattenförmig abgelagerten braunen Eiweißes wahrnehmen, während die Kutikular- und Wandteile nahezu unsichtbar bleiben. Selbstverständlich zeigen, wie schon J. v. Wiesner in den „Rohstoffen" angibt, nicht sämtliche Haare eine auffallende Färbung, außerdem sind bei ein und demselben Haare häufig merkliche Unterbrechungen in der Färbung wahrzunehmen.

Bei künstlich gefärbten oder gedämpften Baumwollen anderer Herkunft ist von einer derartigen, sehr charakteristischen Lokalisation der Färbung niemals die Rede. Die Verteilung der Färbung ist hier gleichmäßig diffus und infolge der geringen Intensität unter dem Mikroskop nur sehr schwer wahrzunehmen.

Nach dem über die natürliche Färbung und den Eiweißgehalt der Makobaumwolle Gesagten zeigen natürlich auch Baumwollen anderer Herkunft, sofern sie durch starke natürliche Färbung ausgezeichnet sind, das für die Makosorte angegebene Verhalten. Eine Verwechslung ist jedoch ziemlich ausgeschlossen, da es sich bei letzteren stets um gröbere Marken handelt, deren Feststellung auf mikroskopischem und makroskopischem Wege keinen nennenswerten Schwierigkeiten unterliegt (Messung der Haarlänge und Haarbreite). Außerdem gestattet die oben empfohlene Präparationsflüssigkeit auch insofern eine bequeme Unterscheidung, als die gröberen Baumwoll-



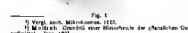


Fig. 1.

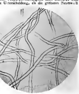


Fig. 2.

[1]) Vergl. auch: Mikrokosmos. 1912.

[2]) Molisch: Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel. Jena, 1891.

sorten durch eine erheblich geringere Mercerisations fähigkeit ausgezeichnet sind. Während nämlich bei der Makobaumwolle die reifen Haare eine nahezu voll kommen walzenförmige Gestalt annehmen (Fig. 2), ist dies bei den anderen zur Imitation herangezogenen Handelsmarken nur in einem beschränkten Maße der Fall, so daß der ursprünglich bandartige Charakter der Haare immer noch in genügendem Grade erhalten bleibt (Fig. 3). Wie sich in einer folgenden Arbeit noch beweisen wird, gibt die Menge der unter dem Mikroskop gezählten vollkommen mercerisierten Fasern auch einen sehr guten Anhaltspunkt für die allgemeine Beurteilung der Qualität der Baumwolle.

Die beifolgende gegebene analytische Bestimmungstabelle, die vielleicht dem Anfänger erwünscht sein dürfte, berücksichtigt sowohl die mikroskopische als auch die chemische Seite der Untersuchung von Makobaumwolle und deren Imitation.

Fig. 3.

Analytischer Bestimmungsschlüssel für echte Mako und makoartig gefärbte Baumwollen verschiedener Herkunft.

1. a) Ein großer Teil der Fasern zeigt bei der mikroskopischen Untersuchung in Kalilauge-Ammoniak auffallend viel gelblich gefärbte Inhaltsbestandteile. Die unbeschädigten Einzelfasern messen etwa 3,9 mm in der Länge und 25 μ in der Breite. Große Gleichmäßigkeit in der Haarbreite. Die meisten Fasern zeigen in Kalilauge-Ammoniak typische Mercerisationsformen (walzenförmige Gestalt), siehe 2. b) nur vereinzelt finden sich Fasern, die bei der in 1a angegebenen Behandlung gefärbt erscheinen (in der Regel nur die Basalteile der Haare). Fasern erheblich kürzer und viel ungleichmäßiger in der Breite, Mercerisationseffekt viel geringer wie bei 1a, siehe 3.

2. a) Vorübergehendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure ändert die Farbe der Fasern von bräunlich in rein gelbstichiges Crème, echte Makobaumwolle, b) bei gleicher Behandlung entstehen viel sattere Chamoistöne, gedämpfte Mako.

3. a) Mit verdünnter Salzsäure und gelbem Blutlaugensalz deutliche Eisenreaktion, Eisenchamoisfärbung; b) keine Eisenreaktion, siehe 4.

4. a) Beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure entwickeln sich geringe Mengen Schwefelwasserstoff (mit Bleiazetatpapier zu prüfen!) Schwefelfarbstoffe; b) keine Schwefelwasserstoffentwicklung, die Fasern werden nur entfärbt oder zum mindesten wesentlich heller, siehe 5.

5. a) Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt mehr oder weniger bunte Färbungen der Fasern (auf einer weißen Porzellanplatte zu prüfen!) direktziehende Farbstoffe (Benzidin, Diamin, Dianil u. a. Farbstoffe); b) keine auffallenden Farbenänderungen, siehe 6.

6. Vorübergehendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure ändert die Farbe der Fasern in ziemlich satte Chamoistöne, gedämpfte Baumwollen verschiedener Herkunft.

Morphologie einiger Textilfasern bei ihrer trockenen Destillation.

Von Prof. Dr. Ernst Beutel.

Wenn auch die Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Fasern unter gewöhnlichen Umständen keine Schwierigkeiten bietet, so können doch Fälle eintreten, in denen eine besondere scharfe Charakterisierung derselben erwünscht erscheint. So hat man beispielsweise die Anwendung des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskopes, sowie die Photographie im ultravioletten Lichte[1]) in jenen Fällen empfohlen, in denen es sich um sehr kleine Mengen des zu untersuchenden Materiales, um staubförmige Proben, forensische Untersuchungen etc. handelt. Da die zu diesen Methoden erforderliche Apparatur recht kostspielig ist, schien es dem Verfasser nicht überflüssig ein Verfahren zu suchen, das schon bei der schwachen Vergrößerung eines wohlfeilen Mikroskopes eine Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Fasern auch dann zuläßt, wenn diese in sehr geringer Menge oder in staubförmigen Gemischen vorliegen. Andererseits erschien es auch vom rein wissenschaftlichen Standpunkte interessant, unsere Kenntnisse der Verhaltens der Textilfasern nach einer Richtung hin zu ergänzen, die von der Forschung (soweit mir die mir zugängliche Literatur hierüber Aufschluß gab) bisher noch nicht eingeschlagen wurde und die Morphologie einiger dem trockenen Destillationsprozeß unterworfenen Fasern zu studieren. Hierbei zeigte es sich, daß die derart behandelten, tierischen und pflanzlichen Faserstoffe auffallende Unterscheidungsmerkmale aufweisen, die bereits bei einer schwachen Vergrößerung in unverkennbarer Weise zum Ausdrucke kommen. Auch zur leichten Unterscheidung von Seide und Wolle, beschwerter von unbeschwerter Seide und echter Seide von Kunstseide könnte das Verfahren vielleicht mit Vorteil herangezogen werden.

Die trockene Mikrodestillation der Textilfasern wird am besten in folgender Weise vorgenommen. Man legt die zu untersuchenden Fasern zwischen zwei Deckgläschen aus Quarzglas, klemmt diese in eine Druckpinzette und nähert ihren Rand an irgend einer Stelle einem kleinen (ungefähr 1 cm hohen) Spiritus oder Gasflämmchen (Mikrobrenner). Die Quarzgläschen, die zu den meisten Versuchen dienten, hatten eine Stärke von 0,5 mm und einen Durchmesser von 10 mm. Da sie gegen Temperaturwechsel außerordentlich widerstandsfähig sind und sich durch große Härte

[1]) A. Köhler: Verhandl. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte 29—33.

anzusehen, sind sie nahezu unverwüstlich. Statt der Quarzgläschen können aber auch Deckgläschen aus gewöhnlichem Glase verwendet werden. Der Verfasser bediente sich solcher von der Firma C. Reichert (Wien), die eine Stärke von 0,2 mm und 18 mm Durchmesser hatten. Nach kurzer Übung gelingt es, die Gläschen vom Rande aus so zu erhitzen, daß sie nicht springen. Die erhitzten Stellen verschmelzen dabei und die Gläschen halten das Präparat auch ohne Pinzette fest. Allerdings erfordert jedes neue Präparat zwei neue Gläschen, da sich die einmal benützten kaum ein zweitesmal verwenden lassen, ein Umstand, der jedoch bei ihrem niedrigen Preis keine Rolle spielen dürfte. Das Verschmelzen der Gläschen ist sogar in vielen Fällen als ein Vorteil anzusehen, da sich hierdurch das Präparat beim Auflegen auf den Objektträger nicht verschieben kann. Mit Hilfe der Kapillaritätswirkung des engen Zwischenraumes zwischen den Glasflächen gelingt es leicht, Wasser oder Reagentien einzubringen, die Vermeidung von Luftblasen ist hierbei allerdings manchmal recht schwierig. Bei der in den meisten Fällen ausreichenden geringen Vergrößerung ist übrigens das Einbetten in Wasser gar nicht notwendig. Die beigegebenen Photographien wurden von Präparaten genommen, die zwischen gewöhnlichen Deckgläschen hergestellt wurden, ohne daß nach dem Erhitzen eine Einbettung von Wasser erfolgte. Die Erhitzung selbst wurde so vorgenommen, daß nur ein Teil der Faser zur trockenen Destillation gelangte, während der Rest die unveränderte, natürliche Struktur zeigte. Auf diese Weise können am fertigen Präparat alle Stadien der Veränderung beobachtet werden. Zum Studium der Bewegungserscheinungen diente dem Verfasser ein Erhitzungsmikroskop von Voigt & Hochgesang.

Die hauptsächlichsten bei der trockenen Destillation auftauchenden Unterschiede zwischen tierischen und pflanzlichen Fasern bestehen in folgenden Punkten: 1. Die tierischen Fasern erweichen beim Erhitzen und schmelzen, während die pflanzlichen starr bleiben. 2. Die tierischen Fasern vergrößern ihren Durchmesser bedeutend, während die pflanzlichen ihn verringern. 3. In den tierischen Fasern kommt es durch die bei der trockenen Destillation auftretende Gasentwicklung sowie durch die Ausdehnung der Lufträume zu äußerst charakteristischen Blasenbildungen in dem zähflüssig gewordenen Stoffe, die bei der Erhitzung pflanzlicher Fasern nicht auftreten. 4. Tierische Fasern verschmelzen an den Kreuzungsstellen und bilden daselbst blasig aufgetriebene Massen, während die Kreuzungsstellen pflanzlicher Fasern scharf bleiben. 5. Die tierischen Fasern liefern einen Koks, der am Deckgläschen festhaftet, während der Koks der Pflanzenfasern sich leicht entfernen läßt.

Zur Erläuterung des Unterschieds mögen die beigegebenen Mikrophotographien dienen, die, um den Vergleich zu erleichtern, alle bei derselben Vergrößerung (angef. 45fach) aufgenommen wurden.[1] Natürlicherweise war es unmöglich, durch einzelne Bilder alle Erscheinungen vorzuführen, weshalb die folgenden Beschreibungen der Destillationsvorgänge ergänzend eingreifen müssen.

Bild 1 zeigt eine südamerikanische Cheviotwolle. In der unteren Hälfte sieht man die unveränderten Wollhaare, in der oberen die durch die trockene Destillation hervorgerufenen Veränderungen. Am Präparat erscheinen die Fasern zunächst hellgoldgelb gefärbt. Die Färbung nimmt langsam an Tiefe zu und geht nach und nach in ein lebhaftes Braun über, wobei die Schuppen sehr deutlich in die Erscheinung treten.

[1] Die Bilder wurden bei der Reproduktion etwas verkleinert.

Später löst sich die Faser unter gleichzeitiger Vergrößerung ihres Durchmessers mit zahlreichen kleinen Gasbläschen, die sich nach und nach zu großen Blasen vereinigen, welche die Faser immer stärker auftreiben. Die einzelnen Gasblasen sind voneinander durch hier durchscheinende goldbraun gefärbte, kraterförmige Wände getrennt und die Faser erscheint wie aus zahlreichen Zellen zusammengesetzt. Später tritt ein braun gefärbtes Destillat aus, das die stark gequollene Faser, von der die Schuppenschichte längst völlig verschwunden ist, rein umgibt. Bei der weiteren Erhitzung verkohlt

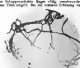


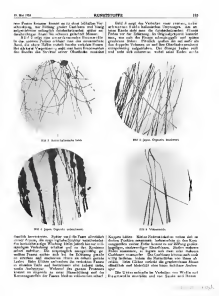
Bild 1. Südamerikanische Cheviotwolle.

zunächst dieses Destillat, später gelangen auch die Wände der Blasen zur Verkokung, schließlich erhält der Koks Risse, löst sich in einzelne, scharf begrenzte Teilchen auf und verascht bei heftigem Glühen (am besten zwischen Quarzgläschen), indem ein feines, weiß gefärbtes Ascheskelett, das noch immer die charakteristische Form der ursprünglichen Gasblasen aufweist, zurückbleibt. (Das Endstadium konnte nicht mehr auf das Bild gebracht werden.)[1] Wo sich zwei oder meh-



Bild 2. Amerikanische Baumwolle.

[1] Die Temperatur zur Zeit des Eintrittes der einzelnen Phasen könnte mit dem mikroskopischen Erhitzungsapparat von R. Fuess, der dem Verfasser leider nicht zur Verfügung stand, gemessen werden. Hierbei würden sich möglicherweise weitere kennzeichnende Unterschiede zwischen verschiedenen Fasern ergeben.



rere Fasern kreuzen, kommt es zu einer lebhaften Verschmelzung, zur Bildung großer Gasblasen und bleibig aufgetriebener anfänglich durchscheinender, später undurchsichtiger braun bis schwarz gefärbter Massen.

Bild 2 zeigt eine amerikanische Baumwolle. In den unteren Partien erblickt man das unveränderte Band, die obere Hälfte enthält bereits verkokte Fasern. Bei stärkerer Vergrößerung sieht man beim Braunwerden des Bandes die Struktur seiner Oberfläche zunächst deutlich hervortreten. Später wird die Faser allmählich immer dünner, die ursprüngliche Struktur verschwindet, die korkzieherartige Windung bleibt jedoch bis zur vollständigen Verkokung erhalten und an den Konturen scharf sichtbar. Die ursprünglich unregelmäßig gewellten Fasern suchen sich bei der Erhitzung gerade zu strecken und erscheinen öfters als scharf gerade Linien. Beim Glühen zerbrechen die verkokten Fasern in einzelne Teile und hinterlassen eine äußerst zarte, weiße Aschenspur. Während des ganzen Prozesses kommt es nirgends zu einer Blasenbildung und die Kreuzungsstellen der Fasern bleiben vollkommen scharf.

Bild 3 zeigt das Verhalten einer rohen, unbeschwerten Seide italienischen Ursprunges. Am unteren Rande sieht man die durchscheinenden dünnen Fäden vor der Erhitzung. Im Originalpräparat bemerkt man, wie sich die Fasern schmutziggelb und später graubraun färben. Plötzlich quellen sie auf mehr als das doppelte Volumen an und ihre Oberfläche erscheint unregelmäßig aufgetrieben. Der flüssige Faden reißt und zieht sich zusammen, wobei seine Enden runde Kuppen bilden. Kleine Fadenstückchen ziehen sich zu derben Punkten zusammen. Insbesondere an den Kreuzungsstellen zweier Fäden kommt es zur Bildung großer kugeliger, starkwandiger Einzelblasen. Stoßen mehrere Fäden zusammen, so lagern sich zwei oder mehrere Gasblasen aneinander. Die Gasblasen können sich auch völlig isolieren, indem die Mutterfäden von ihnen abreißen. Beim Glühen verkokt die geschmolzene Masse allmählich und hinterläßt eine kaum sichtbare Aschenspur.

Die Unterschiede im Verhalten von Wolle und Baumwolle einerseits und von Seide und Baum

Bild 3. Rohe italienische Seide.

Bild 3. Japan. Organzin, beschwert.

Bild 4. Japan. Organzin unbeschwert.

Bild 5. Viskoseseide.

welle andererseits ergeben sich aus dem angeführten ohne weiteres und treten bei der Betrachtung von Scheerhaaren von Halbwollstoffen außerordentlich deutlich zutage, aber auch die Unterschiede zwischen Seide und Wolle sind sehr auffallend. Während das Wollhaar durch das Erhitzen allmählich stärker wird und mit zahlreichen, unmittelbar aneinanderliegenden Gasbläschen gefüllt erscheint, quillt der Seidenfaden plötzlich auf, zerreißt und bildet Einzeltropfen und Einzelkörner.



Betracht kommenden Eigenschaften völlig verloren, sie unterscheidet sich aber von den Pflanzenfasern*) und von den Kunstseiden dadurch, daß sie beim Erhitzen ihren Durchmesser nahezu beibehält, während die letzteren ihn bedeutend verringern.

Schließlich sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, durch das Verfahren der trockenen Destillation nicht Seide von Kunstseiden und diese wiederum voneinander zu unterscheiden. Allerdings kann der Verfasser bei diesem Gebiete einstweilen nur Anregungen



Bild 7. Chardonnetseide.

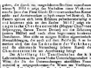


Bild 8. Chardonnetseide, verkohlt.

Die oben beschriebenen Erscheinungen zeigen sich indessen nur bei einer reinen, unbeschwerten oder doch nur wenig beschwerten Seide. Stärker beschwerte Seide wird durch das Erhitzen nicht mehr zum Schmelzen gebracht; die Fasern behalten nahezu ihre Gestalt und zerbrechen schließlich in einzelne Teile mit scharfkantigen Enden. Dieses entgegengesetzte Verhalten kann übrigens zur mikroskopischen Unterscheidung von beschwerten und unbeschwerten Seiden herangezogen werden*). Bild 4 zeigt vier Fäden einer unbeschwerten, japanischen Organzine. Die unerhitzten Fasern der unteren Bildhälfte verschmelzen in der Mitte des Bildes zu dunklen Massen. Einige getrennt liegende Fasern zeigen die charakteristischen Kugelblasen der erhitzten Seide. Figur 5 ist das Bild derselben Organzine, aber mit starker Beschwerung nach längerem Erhitzen. Die Fasern verschmelzen nicht und zerbrechen in scharf begrenzte Einzelstücke. Durch die Beschwerung hat die Seide also ihre hier in

geben, die durch ein ausgedehntes Studium auszubauen wären**). Bild 6 zeigt das Verhalten einer Vinkunnseide (aus den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerken in Sydowsaue bei Stettin). Die Fasern spitzen sich beim Erhitzen pinselartig zu und krümmen sich an den Enden. Bild 7 zeigt eine ungarische Chardonnetseide (Magyar Chardonnet Selyemgyar, Sarvar Trenn Denser) vor der Erhitzung (untere Hälfte) und nach dem begonnenen trockenen Destillation. Man sieht an einigen Stellen eigentümliche Blasenbildungen, die auch auf dem Bilde Nr. 8 zu bemerken sind, das das Endstadium der Verkokung und die eintretende Veraschung (oberer Rand) der Chardonnetseide zur Anschauung bringt.

Der Abteilung für Textilchemie des k. k. Lehrmittelbureau für gewerbliche Unterrichtsanstalten in Wien, die für die Untersuchungen sämtliches Fasermaterial in entgegenkommender Weise zur Verfügung stellte, gebührt der beste Dank des Verfassers.

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

Von H. Jentgen, Plauen i. V. (Fortsetzung.)

Ausgangsmaterial für die Kupferseide ist ebenso wie für die Nitroseide die Baumwolle und zwar benutzt man diese in Form von Kämmlingen und Linters. Per Kilo zahlt man etwa 0,80 Mk. bis 1,00 Mk., da es sich gezeigt hat, daß die Eigenschaften des Ausgangsmaterials in textiltechnischer Hinsicht noch von großem Einfluß auf die Stärke, Dehnbarkeit usw. der fertigen Seide sind, so daß es also verkehrt wäre, eine allzu billige Baumwolle zu verwenden. Es ist dies auch leicht erklärlich, da in den billigeren Wollen mehr Oxyzellulose und ähnliche Verbindungen enthalten sein dürften. Die Wolle muß rein weiß sein, darf aber nicht überbleicht erscheinen. Im eigenen Betriebe ist es bleichen, was zur Erzielung eines ständig gleichbleibenden Produktes natürlich am vorteilhaftesten ist, ohne sich

*) Auf die mikroskopische Prüfung von beschwerter und unbeschwerter Seide durch Verbrennen einzelner Fasern haben bereits mehrere Autoren hingewiesen. Vergleiche beispielsweise Peter: „Qualitätsbeurteilung der Seidenstoffe", Fachzeitung d. Genossenschaft d. Chemisch-Putzer, Wien, 1913, 1. Heft.

*) Von diesen hat der Verfasser außer der Baumwolle die Leinenfaser, die Ramie, die Jute und den Hanf untersucht, doch sind diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

**) Eine diesbezügliche Arbeit befindet sich in Vorbereitung.

nur bei größeren Betrieben, die mindestens 4—500 Kilo Seide pro Tag erzeugen.

Als Kupfersulfat nimmt man eine Ware, die etwa 98%ig ist und die möglichst eisenfrei sein soll. Am besten ist natürlich ein Sulfat, das direkt aus Elektrolytkupfer hergestellt wurde. Leider ist dieses in den wenigsten Fällen zu einem annehmbaren Preise erhältlich.

Als Ammoniak wird das gewöhnliche 25%ige Ammoniak des Handels gebraucht. Es ist wohl selbstverständlich, daß es möglichst wenige teerartige Bestandteile enthalten darf.

Zur Herstellung von etwa 200 Kilo Seide werden 300 Kilo Kupfersulfat in einem größeren kupfernen Gefäße gelöst. Zum schnelleren Lösen läßt man am besten Sattdampf einströmen, der dann beim Einströmen gleichzeitig ein Aufwirbeln und Rühren des Wassers hervorruft. Eine Dampfschlange ist, wenn sie nicht in einem Doppelboden angebracht wird, unpraktisch, da sich am Boden sehr leicht eine stark konzentrierte Lösung von Kupfersulfat bildet, welche sich schlecht entrühren läßt, weil die Heizschlange im Boden hindert. Zum Lösen von 300 Kilo Kupfersulfat braucht man etwa 1000 Liter Wasser.

Ist die Lösung erfolgt, so wird die Flüssigkeit so heiß wie möglich in einen flachen mit Kupferblech ausgeschlagenen und mit einem heizbaren Doppelboden versehenen Holzbottich eingelassen, wobei man sie durch einen Trichter filtriert, da das Kupfersulfat des Handels gewöhnlich eine Reihe mechanisch beigemengter Verunreinigungen enthält. In die heiße Lösung läßt man alsdann ca. 100 Kilo Ammoniakflüssigkeit einfließen und fällt dadurch basisches Kupfersulfat aus. Natürlich muß man mit dem Zusatz von Ammoniak vorsichtig sein. Setzt man zuviel hinzu, so löst sich bekanntlich das basische Sulfat zum Teil wieder auf; setzt man zu wenig hinzu, so bleibt ein Teil des Kupfersulfates gelöst. Das Fällen geschieht in der Wärme, um einen möglichst grobkörnigen Niederschlag zu erzielen, da sich basisches Kupfersulfat in der Kälte sehr leicht in kolloidaler Form ausscheidet.

Das basische Sulfat wird drei bis viermal durch Auswaschen mit heißem Wasser unter tüchtigem Umrühren gereinigt, wobei man das Waschwasser durch Dekantieren jedesmal entfernt, was sehr leicht geht, da der Niederschlag, die sogenannte Grünmasse, sich wegen seiner grobkörnigen Beschaffenheit leicht zu Boden setzt.

Das gereinigte Sulfat wird hierauf mit kaltem Wasser angerührt und allmählich mit 115 Kilo 40%iger Natronlauge versetzt, indem man diese in ganz dünnem Strahle zufließen läßt. Das basische Sulfat wird hierdurch in Hydroxyd übergeführt. Es muß hierbei darauf geachtet werden, daß ersteres durch häufiges Rühren fein verteilt in der Flüssigkeit wird, da sich sonst namentlich an den Ecken und an den Wandungen Schichten bezw. Ablagerungen bilden, welche nur oberflächlich in Kupferhydroxyd übergeführt sind, im Inneren dagegen noch aus basischem Sulfat bestehen.

Das Kupferhydroxyd wird ebenfalls mit kaltem Wasser drei- bis viermal ausgewaschen, bis alles Natriumsulfat entfernt ist.

Das feuchte Kupferhydroxyd (das, um es reiner zu erhalten, auf dem Umwege über das basische Sulfat dargestellt wurde), wird hierauf schichtenweise mit 200 Kilo Baumwolle, die vorher etwas angefeuchtet wird, in das Auflösungsgefäß eingefüllt.

Das Auflösungsgefäß selbst ist eine große eiserne Trommel, die in der Mitte ihrer Längsrichtung auf zwei Lagern ruhend, in langsame Umdrehungen versetzt werden kann. An den Kopfenden sind die nötigen Oeffnungen vorgesehen, wie Mannloch, Lufthahn, Ammoniakzuleitungsöffnung, Beschickungsöffnung, Entleerungshahn usw. Nach dem Einfüllen der Wolle und der Blaumasse preßt man durch eine anschraubbare Rohrleitung 1200 l Ammoniak in die Trommel. Natürlich muß man durch Anbringen von Hähnen an geeigneter Stelle dafür sorgen, daß beim Abschrauben aus dem Rohrende kein Ammoniak entfließt. Abgesehen von dem materiellen Schaden kann ein derartiger Vorfall das Betreten des Auflösungsraumes auf einige Zeit wegen des starken Ammoniakgeruches unmöglich machen.

Ist die Trommel beschickt, so wird sie in langsame Umdrehung, etwa 7—8mal in der Minute versetzt. Nach 4 Stunden Rotation ist die Masse gelöst. Man setzt hierauf in 2—3 Anteilen 600—800 l Wasser hinzu, wobei man nach jedem Zusatz etwa 10 Minuten rotieren läßt. Hierauf löst man ca. 25 Kilo Rohrzucker in Wasser und setzt diese etwa 100 l betragende Lösung ebenfalls der Masse zu. Nachdem man abermals die Lösung 4—5 Stunden hat rotieren lassen, mißt man ihre Viskosität. Die Viskosität der ursprünglichen Lösung ist durch den Wasserzusatz natürlich herabgedrückt worden, wird aber durch den Zusatz von Zucker wieder gehoben.

Die Viskositätsmessung geschieht auf rein empirischem Wege und wird durch die Auslaufgeschwindigkeit der Masse innerhalb einer gewissen Zeit aus einer gewissen Oeffnung aus einem Glasrohre mit bestimmtem Kubikinhalt bei bestimmter Temperatur gegeben. Einen Anhalt, ob die Masse die richtige Viskosität hat, gewinnt man, wenn man sich eines Glasrohres bedient von etwa 250 mm Länge und 32 mm lichtem Durchmesser, das sich an seinem unteren Ende stark nach Art einer Probierröhre verjüngt, aber einen Ausflußansatz besitzt von 11 mm Länge und 3 mm lichter Weite. Auf diesem Rohre ritzt man im zylindrischen Teile in einem genauen Abstande von 198 mm zwei Marken ein. Füllt man das Rohr mit Kupferoxydammoniaklösung und läßt bei normaler Tagestemperatur auslaufen, so müssen hierzu gerade 11 Minuten für das Auslaufen von Marke zu Marke gebraucht werden.

Ist die Viskosität zu hoch, so muß sie durch vorsichtigen Zusatz von Wasser entsprechend herabgesetzt werden.

Nach dem Lösen wird die Kupferoxydammoniaklösung filtriert, indem man auf die Trommel Druckluft setzt und den Inhalt dadurch in die Filterpressen treibt. Als Verbindungsmaterial zwischen Trommel und Filterpressen benutzt man am besten einen mit einer metallenen Spiraleinlage versehenen Gummischlauch. Obschon diese Schläuche nur eine kurze Lebensdauer haben und schnell durch die Ammoniaklösung zerstört werden, sind sie immer noch praktischer als starre Verbindungen aus Rohren.

Als Filterpressen dienen die gewöhnlichen eisernen Filterpressen, wie sie in der Technik allgemein üblich sind. Als Filtermaterial dienen feine Eisendrahtnetze, wie solche von der Firma Michel Schur in Mülhausen beispielsweise geliefert werden. Gefiltert wird dreimal, und zwar zuerst durch ein Filter Nr. 100, dann durch Filter 160, hierauf durch ein Filter Nr. 200. Die Nummernbezeichnung richtet sich nach der Anzahl Maschen pro Quadratzentimeter. Da die Filternetze, um ein Rosten des feinen Gewebes zu verhüten, stets eingefettet werden, müssen sie vor ihrer Verwendung über einer Spiritusflamme abgeglüht werden. Es empfiehlt sich übrigens, von Zeit zu Zeit die auf Lager befindlichen Netze nachzusehen und eventuell neu fetten zu lassen, da die Netze sehr leicht Rost ansetzen und damit unbrauchbar werden.

Sind die Netze nach längerem Filtrieren verstopft, was man an der längeren Filtrierdauer und dem erhöhten Druck, den man beim Filtrieren anwenden muß, be-

merkt, so werden die Netze ausgewechselt. Es ist dies eine unangenehme Arbeit wegen des hierbei auftretenden starken Ammoniakgeruches, jedoch gewöhnen sich die Arbeiter verhältnismäßig schnell an den Geruch und werden dagegen schließlich ziemlich abgestumpft. Die verschmutzten Netze trocknet man, entfernt alsdann die angetrocknete kupferhaltige Zelluloseschicht und glüht sie mit einer Stichflamme vorsichtig aus. Hierbei verbrennen die organischen Verunreinigungen, während man die anorganischen, wie Sand u. dergl. leicht durch gelindes Klopfen oder Bürsten aus dem heißen Netz entfernen kann. Da die Netze sehr teuer sind, so ist es leicht begreiflich, daß man sie so oft wie möglich zu verwerten sucht und mit ihnen möglichst schonend umgeht.

Zur Entfernung der Luft und des überschüssigen Ammoniaks wird die Lösung nach dem Filtrieren unter Vakuum gesetzt. Die Ammoniakdämpfe werden in einfachen Glockenapparaten, wie sie in Gasanstalten gebraucht werden, in Wasser gelöst. Die Lösung wird alsdann in die Vorratsbehälter gedrückt, von wo sie unmittelbar in den Spinnsaal gelangt. Die Praxis hat gezeigt, daß es auch hier vorteilhaft für die Erzielung einer guten Seide ist, wenn man die Spinnmasse ruhig einige Zeit sich selbst überläßt, ehe man sie verspinnt.

Bevor die Spinnmasse in die Spinnmaschine gelangt, wird sie noch einmal filtriert. Sie passiert dabei eine Filterpresse, deren 6—8 Filterplatten mit einem Filternetz Nr. 200 bespannt sind.

Selbstverständlich muß dafür Sorge getragen werden, daß durch zweckmäßig angeordnete Rohrverbindungen die einzelnen Vorratsbehälter während des Spinnprozesses leicht ein- bezw. ausgeschaltet werden können, ohne daß eine Störung an der Spinnmaschine eintritt. In einer mir bekannten Fabrik war gerade hier die allerunpraktischste Einrichtung vorhanden, so daß man beim Wechseln eines Spinnmassebehälters den ganzen Druck abstellen und das Spinnen unterbrechen mußte. Niemandem war es aber eingefallen, durch eine Aenderung in den Leitungen und Anbringen von entsprechenden Hähnen Abhilfe zu schaffen.

Spinnmaschinen zum Verspinnen von Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen sind eine ganze Reihe konstruiert worden, wenigstens im Zusammenhang und einige sind in der Praxis ausprobiert worden; sie sind teils reine Spinnmaschinen, teils sind sie mit Waschmaschinen verbunden. Während in den älteren Fabriken zum größten Teil noch sogenannte Glasrechen in Gebrauch sind, benutzt man in den neueren die von Thiele zuerst konstruierten Schwenkdüsen. Die Glasrechen sind etwa 250 mm lang und haben einen Durchmesser von ca. 15 mm. Sie sind an einem Ende geschlossen und werden mit Druckgummistücken mit den Ansätzen des Massezuführungsrohres verbunden. Sie haben etwa 20 Ansätze angeschmolzen, an denen die Spinnhaken ebenfalls vermittelst Druckgummi befestigt werden. Die Haken tragen an ihrem unteren Ende eine oder eine Gabel mit zwei Kapillaren angeschmolzen und tauchen so in das Fällbad ein, daß die Kapillaren noch hinreichend vom Fällbade bedeckt werden. Der Faden tritt von unten nach oben aus und läuft mit den übrigen Fädchen des Rechens in einem Fadenführer zusammen, von wo der Gesamtfaden auf die Bobine geht. Die Bobinen sind aus Glas hergestellte Walzen, etwa 30 cm lang und haben einen Durchmesser von ca. 11 cm. An den Enden sind sie mit Rollwulsten versehen, so daß die eigentliche Wickelfläche nur etwa 28 cm lang ist. Die Wickelfläche ist matt geschliffen und entweder rund oder mit Riffeln bezw. mit Kanten versehen.

Die Verwendung von Glasbobinen bringt eine ganze Reihe von Nachteilen mit sich; abgesehen von der Bruchgefahr müssen auch die Bobinen ziemlich massiv gearbeitet werden. Ihr Gewicht und damit auch ihr Kostenpreis ist demnach beträchtlich und machen die Beträge, welche im Laufe eines Jahres für neue Bobinen ausgegeben werden müssen, auch schon bei einer mittleren Fabrik eine beträchtliche Summe aus. Da die Bobinen, um an ihrem Gewicht zu sparen, innen hohl sind, kommt es bei einiger Unachtsamkeit der Arbeiter häufig vor, daß von der Entkupferung im Innern der Bobinen noch ein Rest Säure zurückgeblieben ist. Beim Transport der ausgewaschenen Bobinen zur Trockeneinrichtung wird die aufgewickelte Seide mit dieser Säure benetzt und durch das Trocknen in Hydrozellulose übergeführt und dadurch vollständig unbrauchbar. Der Hauptnachteil der Glasbobinen besteht aber darin, daß sie nicht direkt auf eine Zwirnmaschine gestellt werden können, die Seide muß infolgedessen erst umgespult werden und wird dann auf Etagenzwirnmaschinen gezwirnt.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, das Glas durch ein anderes Material zu ersetzen, so hat man Holzbobinen versucht. Abgesehen davon, daß auch diese sehr schwer sind und man also den Arbeitsgang durch das Mitschleppen von unproduktivem Gewicht erschwert, kann auch das beste Holz den fortwährenden Wechsel von gründlicher Durchfeuchtung und starker Trocknung nicht aushalten, sondern wird schnell rissig. Hierzu kommt noch, daß auch das härteste Holz infolge der Behandlung mit der Zeit rauh wird. Die gallertartigen, frisch gefällten Fäden werden aber dadurch stark verletzt, so daß sie höchstens als Sekunda-Ware verkauft werden können. Metallbobinen sind ebenfalls nicht zu verwenden, da sie entweder von der Säure bei der Entkupferung angegriffen werden oder, wenn sie aus Aluminium sind, von dem Alkali des Fällbades angegriffen werden. Ich habe seinerzeit Versuche angestellt mit versilberten Blechbobinen, die an und für sich sowohl gegen Säure wie gegen Alkali ziemlich unempfindlich sind. Doch zeigte es sich bald, daß der Silberbelag für die Beanspruchungen, die er im Betriebe auszuhalten hat, zu dünn war. Eine stärkere Versilberung ist aber, wie leicht erklärlich, aus finanziellen Rücksichten nicht zu empfehlen. Neuerdings verwendet man ganz gewöhnliche Blechbobinen, die von Zeit zu Zeit mit einem Säure- und alkalifesten Anstrich versehen werden; die Wickelfläche wird mit Tuch bespannt, so daß die Fäden nicht unmittelbar mit dem Anstrich in Berührung kommen; hiermit soll man ganz gute Erfahrungen gemacht haben. Wenn ich selbst auch allen diesen sogenannten säurefesten Anstrichen sehr skeptisch gegenüberstehe, so ist auch bei den billigen Blechbobinen nicht viel verloren, sofern nur der Anstrich eine Zeitlang aushält. Man darf nicht vergessen, daß die Blechbobinen sehr leicht sind und die Seide infolgedessen nicht umgespult zu werden braucht. Man spart infolgedessen an Arbeitslohn, ganz abgesehen davon, daß der Prozentsatz an Abfall, der sonst in der Spulerei entsteht, bedeutend verringert wird.

Während man früher saure Fällbäder gebrauchte hat und zur Roßhaar so einem alkalischen Fällbade herstellte, ist man in den letzten Jahren allgemein dazu übergegangen, alkalische, warme Fällbäder zu benutzen, wobei man dem Fällbade aus Zweckmäßigkeitsgründen einen Zusatz von Zucker gibt.

(Schluß folgt.)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

(Fortsetzung.)

Von Gerhard Hoffmann

Es ist daher unbedingt nötig, diese Quer- und Längsstriche nach Möglichkeit zu vermeiden, da durch sie sehr bedeutende Unterschiede in der Gewichten eines Stückes Ballonstoff entstehen. Das Streichen des Stoffes an sich ist sehr einfach und doch muß mit größter Sorgfalt gearbeitet werden. Mit jedem folgenden Strich soll immer weniger Gummimasse aufgetragen werden, da mit dem wachsenden Gummigewicht die Oberfläche glatter und gleichmäßiger wird. Vor allen Dingen muß der Kautschukteig der beiden Lösungen die richtige Konsistenz haben. Das neben dem Streichmesser liegende, sich ständig umdrehende Teigrolle muß während der ganzen Dauer eines Striches eine glatte, ölig aussehende Oberfläche haben. Zeigt die Teigrolle Risse an der Oberfläche, so ist die Kautschuklösung zu dick und muß verdünnt werden. Ist die Lösung aber zu dünn, so schlägt sie durch, trocknet schnell halb ein, wird durch das wiederholte Reiben des Stoffes bei den Drehungen der Walze zusammengewirbelt und dann von den Rändern des Stoffes mitgenommen. Beim Aufwickeln werden dann diese Gummi-Krümel in die bereits gebildete Kautschukauflage eingepreßt und erzeugen hier Knoten, die außerordentlich mitwirken und bei der Vulkanisation durch Gasentwicklung Anlöten und Undichtwerden des Stoffes verursachen. Um ein Durchschlagen der Gummilösung zu vermeiden, ist es ratsam, für die ersten Striche das Gewebe doppelt über die Streichwalze laufen zu lassen, damit ein Durchpressen des Kautschukmassen nicht so leicht möglich ist. Der Gang der Spreadingmaschine wird im allgemeinen so geregelt, daß 5—6 m in der Minute gummiert werden, da bei dieser Geschwindigkeit der Arbeiter Zeit genug hat, um eventuelle Korrekturen vorzunehmen. Auch trägt die Maschine bei dieser Gangart den Gummi nicht zu dick auf, was dem bei langsamerem Gang der Fall wäre. Besonders tadellos muß die Maschine bei der Herstellung der Diagonalstoffe arbeiten, die ja allerdings infolge ihrer geringeren Festigkeit nach und nach zurücktreten. Der fertige Stoff passiert dann noch einen Kalender, in dem er zwischen zwei Stahlwalzen stark gepreßt und geglättet wird, wobei zugleich etwaige Unebenheiten, die während der Fabrikation doch entstanden sein sollten, ausgeglichen werden. Man muß natürlich darauf achten, daß die sonstigen Eigenschaften, insbesondere die Reißfestigkeit nicht leiden. Vor dem Glätten wird der Stoff in einem Trockenraum ca. 24 Stunden zum Trocknen aufgehängt, hierauf mit feinstem Paraffin-Talkum gepudert, der Puder mit einer sauberen, gleichmäßigen, weichen, rotierenden Bürste gleichmäßig verteilt und der Überschuß desselben entfernt. Der Trockenraum für die gummierten Stoffe soll luftig und auf 20 bis 25° C. erwärmt sein.

IV. Doublieren. Die doublierten Stoffe werden in der Weise hergestellt, daß die zu vereinigenden Stoffe erst jeder für sich und zwar der eine gedichtet gestrichen und der andere schwach gummiert wird. Die so vorbereiteten Stücke werden dann im unvulkanisierten Zustande also so lange die Kautschukflächen noch ihre volle Klebrigkeit besitzen, durch einen Kalender geführt, wobei die aufeinander liegenden Kautschukflächen sich miteinander und gleichzeitig auch die beiden Stoffe miteinander vereinigen. Nach dem Doublieren müssen die Stücke natürlich noch vulkanisiert werden. Als Kalander kann man zum Doublieren von Ballonstoffen zweckmäßig einen Glättkalander verwenden, der entweder aus zwei polierten Hartguß- oder Hartgummiwalzen besteht. Die untere Walze ist mit Antrieb versehen und festgelagert, während die obere Walze mit ihrem Eigengewicht auf der unteren aufliegt. Ihr Druck auf die untere Walze kann je nach Wunsch durch Federn oder besser durch verschiedene Gewichte erhöht werden. Die beiden Rollen mit den zu doublierenden Stoffen werden

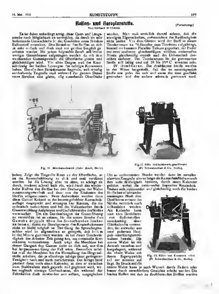


Fig. 11. Mischmaschine (Gebr. Arndt, Berlin).

Fig. 12. Rühr- und Knetwerk, geschlossen (Fr. Schwabenthan & Co., Berlin).

Fig. 13. Rühr- und Knetwerk, offen (Fr. Schwabenthan & Co., Berlin).

se je einer Seite des Kalanders eingehängt und mit Bremsscheiben und Riemen derartig abgebremst, daß sie sich ruhig und vollständig gleichmäßig abwickeln. Auf ein tadelloses Arbeiten des Kalanders beim Ziehen der gummierten Stoffe muß ganz besonders geachtet werden. Der Druck der oberen Walze auf die untere muß genau eingestellt sein; ist er zu stark, so ist Gefahr vorhanden, daß dadurch das Gewebe an den stärkeren Kanten oder bei diagonal zugeschnittenen Stoffen an den Klebenähten abgepreßt wird. Ist er aber zu schwach, so kann leicht der Fall eintreten, daß die beiden Stoffe mit verschiedenen Geschwindigkeiten vom Kalander gezogen werden, wodurch dann Falten entstehen. Das gewöhnlich gestrichene Gewebe muß über die obere Walze laufen und das schwach gummierte über die untere, damit sie von dem Arbeiter gut geführt werden können. Letzteres wird zu diesem Zweck durch eine Zwischenrolle an die untere Walze angelegt. Während man nun in Deutschland die Ballonstoffe zur Vorliebe diagonal doubliert, verwendet man in Frankreich geradfädige Gewebe, d. h. die beiden Baumwollgewebe liegen in Kette und Schußfaden parallel aufeinander. Bei den parallel doublierten Stoffen ist bei dem Kalandrieren darauf zu achten, daß die einzelnen Gewebelagen mit gleichbleibender Spannung durch die Walzen gehen, und daß ihre Fäden dabei genau parallel laufen. Werden beim Doublieren einige Fäden der Gewebelagen mehr gedehnt als andere, so bieten später die gedehnteren Fäden beim Ballonstoff der durch den Innendruck des Ballongases bewirkten Ausdehnung der Hülle weniger Widerstand und es entstehen Verzerrungen, unter denen die gasdichte Gummierung unbedingt leiden muß. Liegen aber die Fäden der Gewebeschichten nicht parallel übereinander, so vermindert sich gleichfalls der Dehnungswiderstand der fertigen Ballonhülle; dies gilt sowohl für Kette wie für Schuß. Nehmen wir an, daß irgend ein an einem Ende belastigter Faden einer Dehnung P unterworfen wird, die in der Richtung des Fadens wirkt, so haben wir den normalen Fall; der Widerstand des Fadens sei R (résistance) genannt, er hält der Dehnung P das Gleichgewicht. Legen wir nun über den ersten Faden einen Faden des zweiten Gewebes, dessen Widerstandsfähigkeit ebenfalls gleich R ist, so wirken der Dehnung P die Widerstände $R + R = 2 R$ entgegen. Dies gilt also bei vollkommener Parallelität der Fäden beider Gewebe. Der Gesamtwiderstand des Gewebes beträgt also die Summe der Widerstände jeden Fadens, $= \Sigma R$ und für zwei Gewebelagen $= \Sigma 2 R$. Nehmen wir nun an, daß die Fäden so liegen, daß sie untereinander einen Winkel a bilden, so setzt dann der erste Faden der Dehnung P einen Widerstand R entgegen, beim zweiten Faden muß man sich den Widerstand zerlegt denken und zwar in einen Widerstand r^1, der in die Richtung des ersten Fadens fällt und einen zweiten r^2, der senkrecht dazu wirkt; dieser setzt sich der Dehnung P nicht entgegen, bleibt daher wirkungslos, r^1 wird gleich sein R cos a, $r^1 = R$ cos a, r^2 fällt weg, r^1 wird sobald $a > 0$ ist, immer kleiner sein als R, der Gesamtwiderstand der beiden Gewebe wird daher sein $\Sigma R + \Sigma R$ cos. a und immer kleiner sein als $\Sigma 2 R$. Gekreuzte Fadenlage ergibt also immer eine geringere Festigkeit, als parallele; vollkommene Parallelität ist praktisch aber nie zu erreichen, so daß die wirkliche Festigkeit immer etwas geringer ist als die berechnete. Der Gesamtwiderstand eines Gewebes ergibt sich aus der Summe der Widerstände der Einzelfäden, der Gesamtwiderstand einer mehrfachen Ballonhülle ist also gleich der Summe der Widerstände der bei ihrer Fabrikation verwendeten Gewebe. Bezeichnet R^1 den Widerstand des ersten, R^2 den des zweiten Gewebes (bei einer doppelten Ballonhülle), so ist theoretisch der Gesamtwiderstand der Hülle $R = R^1 + R^2$. In der Praxis trifft dies jedoch niemals zu, hier wird der Gesamtwiderstand der Hülle R^n stets kleiner als $R^1 + R^2$ sein, denn absolute Gleichmäßigkeit der Gewebe und völliger Parallelismus ihrer Fäden ist in der Praxis nicht erreichbar; man erhält also statt $R = R^1 + R^2$ in Wirklichkeit $R = R^1 + R^2$ cos a, wobei R^2 cos a immer kleiner als R^2 ist. Bei den schrägfädigen Geweben d. h. bei den diagonal doublierten Stoffen liegen nun die Fäden des einen Gewebes unter einem Winkel von 45° zu den Fäden des anderen Gewebes. Da nun die Ketten- und Schußfäden der Gewebe immer rechtwinkelig (90°) zueinander verlaufen, so muß das eine von den Geweben derart zugeschnitten und die einzelnen Stücke so zusammengeklebt werden, daß aus ihnen eine Stoffbahn entsteht, deren Länge und Breite dem anderen Gewebe genau entspricht, deren Fäden aber in einem Winkel von 45° von der Richtung der Fäden des zweiten Gewebes abweichen. Zur Herstellung einer solchen Stoffbahn verfährt man in der Weise, daß man zunächst das Gewebe auf der Spreadingmaschine mit Gummi einmal vorstreicht, mit feinem Talkum einpudert und ungefähr 40 Minuten bei 2,2 Atm. anvulkanisiert. Hierdurch bekommt das Gewebe einen besseren Halt und läßt sich leichter zum Diagonalstoff verarbeiten. Da zum Doublieren eine gewisse Festigkeit gehört, sollen ganz feine Gewebe hierzu nicht genommen werden. Nach dem Vorstreichen wird die Stoffbahn auf einem langen mit Zinkblech beschlagenen Tische abgerollt und, nach dem Geradeschneiden der beiden Längsseiten d. h. so, daß sie selbst miteinander und einer Fadenreihe parallel laufen, wird 2 cm von ihnen nach innen je eine Parallele gezogen. Alsdann schneidet man von der Mitte der einen Schmalseite der Stoffbahn ausgehend im Winkel von 45° das Dreieck a weg; man kann auch einfacher die Hälfte der Schmalseite auf der Längsseite von der Ecke aus abmessen und den Schnitt von Punkt zu Punkt führen. Dieses Stoffdreieck a klebt man nach einer halben Drehung mittels einer 2 cm breiten Klebkante an das stehengebliebene Ende des Gewebes an, wie es Dreieck b in der Fig. 14 zeigt. Dann mißt man die Breite

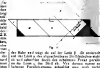


Fig. 14

der Bahn und trägt sie auf der Linie β, die senkrecht auf der Linie α des abgeschnittenen Stoffdreieckes steht, ab und schneidet durch den erhaltenen Punkt parallel zu der Linie α, den Stoff ab. Von diesem zuerst erhaltenen Parallelogramm schneidet man nun rechtwinkelig im Schnittpunkt γ das Dreieck (a + b) ab und hebt beide Teile für sich auf. Bei den folgenden Parallelogrammen, die fortlaufend nach dem ersten abgemessen und abgeschnitten werden, ist irgendeine

andere Manipulationen wie Ankleben von Teilen etc. nicht erforderlich, nur beim letzten in der Figur mit III bezeichneten Parallelogramm ist wie bei dem ersten ein Stoffdreieck (d) abzuschneiden und wie in der Figur ersichtlich zeigt, an das stehengebliebene Ende dem Gewebe mittels einer 2 cm breiten Klebekante anzukleben. Es ist dies der sparsamste Fall, jeder Stoff, der übersteht, ohne auch für ein Parallelogramm auszureichen, ist Abfall. Alle Zwischenparallelogramme legt man nun auf einem großen Tisch aufeinander, daß die vorher an der Längskante der Stoffbahn angezeichneten 2 cm Streifen fortlaufend freibleiben, also die Stoffteile treppenförmig übereinanderliegen und auf der einen Seite um die 2 cm Klebstreifen zu sehen sind, während auf der anderen Seite die Klebekanten der Tischplatte zugewendet sind, zuletzt legt man auch das Schlußparallelogramm auf. Das Unbestreichen der einzelnen Stoffstreifen hat mit größter Akkuratesse zu geschehen, die Stoffe müssen glatt und alle Schnittkanten parallel liegen, um ein Koreigieren zu ersparen und dadurch viel Zeit zu ersparen. Man bestreicht dann mit einem Spachtel oder Pinsel die 2 cm breiten Klebestreifen mit Gummilösung, die eine gute Klebekraft besitzt. Die Kautschuklösung muß zudem auch nicht zu reichlich aufgetragen werden, sondern gerade nur so viel, daß die Stücke an den schmalen Streifen gut

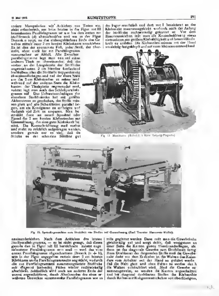


Fig. 15. Mastikator (Werner & Pfleiderer, Leipzig-Plagwitz).

Fig. 16. Spreadingmaschine zum Streichen von Stoffen mit Gummilösung (Paul Troester, Hannover-Wülfel).

aneinanderkleben. Nach dem Ankleben des letzten Stoffparallelogramms, — es ist nicht gesagt, daß dieses gerade das in Figur mit III bezeichnete zuletzt angeklebte Parallelogramm sein muß — wird das vom ersten Parallelogramm abgeschnittene Dreieck (a + b), wie in der Figur angegeben, mittels einer 2 cm breiten Klebekante an die Parallelogrammseite angeklebt, wodurch eine aus Parallelogrammen zusammengesetzte Stoffbahne mit diagonal laufenden Fäden wieder rechtwinkelig abschließt. Schließlich wird noch am anderen Ende der quer abgeschnittene, durch Abschneiden des oben erwähnten Dreieckes verstümmelte Parallelogramm wie an der Figur ersichtlich und dort mit I bezeichnet an der Klebnaht zusammengeklebt, wodurch auch der Anfang der Stoffbahn rechtwinkelig gekantet ist. Vor dem Zusammenkleben läßt man die Kautschuklösung etwas eintrocknen, um größere Klebefähigkeit und besseres Binden zu erzielen. Die Klebnähte müssen mit der Hand vorsichtig festgeklopft und mit einer kleinen eisernen Hand rolle geglättet werden. Dann rollt man die Gewebebahn gleichmäßig auf und sorgt dafür, daß wenigstens an einer Seite die Kanten genau übereinanderliegen, als dann ist das diagonale Gewebe zum Doublieren fertig. Beim Doublieren des diagonalen Stoffes muß die Gewebenaht dicht vor dem Einlaufen in die Walzen des Kalanders vom Arbeiter mit der Hand so geführt werden, daß die Naht glatt und ohne Falten zu werfen durch die Walzen doubliert wird. Sind die Gewebe zusammengewickelt, so werden die Kanten angeschnitten und bei diagonal doublierten Stoffen die Klebenähte durch Reiben mit Rohgummistückchen von überflüssigem,

herausgequetschten Klebekautschuk befreit. Müssen die doublierten Stoffe noch innen oder außen Gummi erhalten, so werden sie wieder auf die Spreadingmaschine genommen, im anderen Falle werden sie möglichst so-

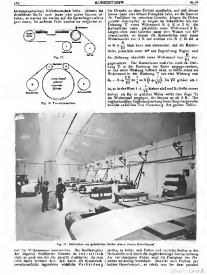


Fig. 17.

Fig. 18. Trockenmaschine.

der Gewebe zu einer Einheit stattfindet, und daß dieses Ganze dann eine höhere Festigkeit habe, als die Summe der Festigkeit der einzelnen Gewebe. Liegen die Fäden parallel aufeinander, so zeigen die Schußfäden bei der Dehnung T einen Widerstand $R + R = 2R$, die Kettenfäden haben gleichfalls einen Widerstand $2R$. Liegen aber zwei Gewebe unter dem Winkel von 45° übereinander, so leisten die Kettenfäden statt eines Widerstandes von $2R$ nur solchen von $R + R\cos\alpha = R + \frac{R}{\sqrt{2}}$. Man kann nun einwenden, daß die Kettenfäden jedenfalls unter 45° eine Zugrichtung liegen, und der Dehnung ebenfalls einen Widerstand von $\frac{R}{\sqrt{2}}$ entgegensetzen. Der Kettenfaden muß aber auch der Dehnung T_1 in der Richtung der Kette entgegenwirken, so daß seine Wirkung halbiert wird, es bleibt daher als Widerstand in der Richtung T nur eine Wirkung von $R_1 = R + \frac{2R}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{2} = R\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$. Da $\sqrt{2}$ größer als 1 ist, so ist der Wert $1 + \frac{1}{\sqrt{2}}$ kleiner als 2 und R_1 bleibt immer kleiner als R_2. In gleicher Weise wirkt dem Zuge T_2 ein Widerstand entgegen, der kleiner ist als $2R$. Die ungleichmäßige Zugbeanspruchung beim Diagonalgewebe bewirkt außerdem eine Verzerrung des ganzen Ballon-

Fig. 19. Fabrikation von gummierten Stoffen (Franz Clouth, Köln-Nippes).

fort der Vulkanisation unterworfen. Die Reißfestigkeit der diagonal doublierten Gewebe ist theoretisch nicht so groß wie die der parallel doublierten, da man nicht damit rechnen darf, daß durch die Kautschukzwischenschicht irgendeine wirkliche Verbindung

stoffes, es bilden sich Falten und vertiefte Stellen in der Ballonhülle und durch die ungleichmäßige Beanspruchung der verschiedenen Fäden wird die Festigkeit des Gewebes nachteilig beeinflußt. Zerreißt man Proben der beiden Gewebearten, so erhält man bei dem parallel

doublierten eine ziemlich gleichförmige und geradlinige Rißbahn, so daß beim Einreißen eines mit solchem Gewebe gefertigten Ballonstoffes das Gas nur langsam aus dem schmalen Riß ausströmen kann. Hingegen zeigt die Rißform des diagonalen Gewebes ausgezackte Form, da sie zwei Fadenrichtungen folgt. Aus solchem unregelmäßig gestalteten verhältnismäßig großen Riß eines Ballonstoffes aus Diagonalgewebe kann das Gas schnell und restlos entweichen. Allerdings kann bei einer äußeren Verletzung der Ballonhülle der schräg doublierte Stoff nicht so leicht weiterreißen wie bei parallel doubliertem, weshalb für neuartige oder halbstarre Systeme der diagonal doublierte nach anderer Ansicht besser geeignet erscheint. Versuche, die u. a. auch in England über das Verhalten der Ballonmaterialien bei Anwendung verschiedener kombinierter Kräfte mit mehreren Hüllen aus ein und demselben Gewebe ausgeführt wurden, haben ergeben, daß zwar die auf gewöhnliche Weise ermittelte Spannungsfestigkeit bei Hüllen aus Parallelstoffen doppelt so groß ist wie die der Diagonalstoffe (siehe Berechnung bei dem Paralleldoublieren), daß aber bei einem Kräfteverhältnis 1:1 die Hüllen aus Parallelstoff recht gern die Festigkeit besaßen wie die gleichen aus Diagonalstoff gefertigten. Bezüglich der Durchlässigkeit von Wasserstoff ergab sich noch, daß bei gleicher Gummiauflage die Parallelstoffe bedeutend mehr Gas diffundieren ließen als die Diagonalstoffe, so daß, von diesem Standpunkt aus betrachtet, die Ergebnisse auf eine Ueberlegenheit der Diagonalstoffe deuten.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Th. Weill, Die Konservierung des Holzes. (Zeitschrift Bergbau Betriebsleiter.)

Das Holz ist äußerst zahlreichen zerstörenden Einwirkungen ausgesetzt, besonders den Angriffen von Bakterien, Sporen, bestimmten Insekten (Holzwurm, Bohrwurm, Mehlwurm). Beim Bergbau sind besonders ungünstige Verhältnisse, denn die dort herrschende feuchtwarme Luft ist der Entwicklung der oben erwähnten Parasiten sehr günstig und gefährdet das Grubenholz in hohem Maße.

Die Konservierungsmethoden sind je nach Art und Verwendungszweck des Holzes verschieden. Selten die natürliche Dauerhaftigkeit, d. h. die Fähigkeit der äußeren zerstörenden Einwirkungen noch mehr oder weniger lange Zeit zu widerstehen, ist bei den verschiedenen Holzarten sehr verschieden; die allergrößte Dauerhaftigkeit weisen Zedern- und Zypressenholz auf, in weiterer Zone dürfen die Eiche, die dauerhaftesten Hölzer, es folgen Kiefer, Fichte, Buche, Weide, Erle, Pappel, Espe und Birke. Letztere der Holzarten sind für Zwecke des Bergbaues fast nicht verwendbar. Um die Dauerhaftigkeit zu bestimmen, hat man Pfähle verschiedener Holzsorten in die Erde eingerammt, sie während einer Reihe von Jahren belassen und dann nach 5, 8, 10 Jahren den Zustand verglichen. Auch die Verwendung an Eisenbahnschwellen gibt ein gutes Bild; die durchschnittliche Dauer solcher Schwellen aus Eiche beträgt 14 bis 16 Jahre, aus Lärche 9 bis 10, Kiefer 7 bis 8, Tanne und Fichte 4 bis 5, Buche 2 bis 3 Jahre, dauernd, weshalb nahezu verschiedenen Konservierungsmethoden zur Anwendung gelangen. Die Kunst der Holzkonservierung beruht im wesentlichen darauf, der Tätigkeit der Sporen und Bakterien und dadurch der Fäulnis des Holzes entgegenzuwirken, d. h. das Holz in einen Zustand zu versetzen, daß es den schädlichen Pilzen die Lebensbedingungen (Feuchtigkeit, Luft, Wärme) nicht darbietet und so deren Entwicklung und Betätigung unmöglich macht.

In Berührung mit Luft ist ausgetrocknetes Holz stets dem Verfaulen ausgesetzt; vollständig trockenes und im Wasser bleibendes Holz dagegen nicht. Wasser allein, ohne Luftzutritt, erzeugt keine Fäulnis. Das oberflächliche Naßwerden des Holzes ist ziemlich harmlos; gefährlich ist die dauernde innere, durchdringende Feuchtigkeit, die vorhanden ist, wenn frisch gefälltes Holz bzw. wasserreiches Holz vorher nicht genügend ausgetrocknet wurde oder wenn das Holz nach dem ursprünglichen Austrocknen dann wieder und dauernd in Feuchtigkeit kommt, ohne die Möglichkeit zu finden, wieder dauernd auszutrocknen.

Ein möglichst vollständiges Austrocknen des gefällten Holzes ist die einfachste und, sofern hierdurch eine dauernde Trocknung erreicht wird, die beste Konservierung des Holzes. Frisch gefälltes Holz enthält etwa 40 bis 50 Gewichtsprozent Wasser (im Winter 10 % weniger als im Sommer; das Kernholz ist trockener als das äußere Splintholz). Meist wird das Holz an der Luft getrocknet; es muß dann etwa ein Jahr liegen und enthält dann immer noch 20 bis 25 % Wasser; für Zwecke der Tischlerei und Drechslerei muß das Holz zwei bis drei Jahre trocknen. Schneller und vollständiger ist das künstliche Trocknen durch erhitzte Luft: man bringt das Holz in entsprechende Räume, die man mittels stark heizender Oefen erwärmt (Holzabfälle werden als Feuerungsmaterial verwendet); man läßt auch den Rauch des Feuers einströmen, da die Verbrennungsgase antiseptisch wirken. Dieses Verfahren erfordert einige Wochen bzw. Monate. — Das getrocknete Holz wird durch einen Anstrich gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt; dazu benutzt man Leinöl, Firnis, Leinölfirnis, Oelfarbe, Rohparaffin, Teer etc.; sehr empfohlen wird eine Mischung von 2 Vol. Steinkohlenteer und 1 Vol. Holzteer, die mit etwas Kolophonium aufgekocht und mit 4 Vol. trockenem Aetzkalk zusammengerührt wird; dieser Anstrich widersteht gut der Einwirkung der Sonne.

Auch trocknet — statt mit Luft — mit reinem Sauerstoff bzw. mit Ozon; das Verfahren wird für die Klavier-Industrie angewandt, wo man die möglichst gut präparierten Holz braucht.

Eine weitere Art der Holzkonservierung besteht darin, die Saftbestandteile des Holzes, welche den fäulniserregenden Pilzen und Sporen als Nahrung dienen, zu entfernen, so daß sich die Parasiten in derart behandeltem Holze nicht aufhalten oder entwickeln können; man kann dies durch Einlegen des Holzes in daltes, fließendes Wasser erreichen; doch dauert dies ziemlich lange. Baumstämme müssen mehrere Sommer im Wasser liegen, ehe sie ausgelaugt sind. — Eine wirksame und schnelle Methode der Saftentfernung besteht darin, daß man das Holz in dazu besonders eingerichteten Kästen aus starken Bohlen einem 60 Stunden dauernden Einwirkung von Dampf aussetzt; so behandeltes Holz ist etwa 5 bis 10 % schwerer wie ungedämpftes, von helleren Klang und zeigt eine dunklere, über die ganze Masse gleichmäßig verteilte Färbung; auch wirft es sich nicht, nimmt weniger Feuchtigkeit auf und trocknet schneller als gewöhnliches Holz.

Eine andere Konservierungsmethode besteht darin, das Holz der Brandbildung zu überlassen; hierher gehört auch das — besonders in Frankreich ausgeübte — Ankohlen (Karbonisieren) des Holzes, besonders von Telegraphenstangen, soweit solche mit dem Erdreich in Berührung kommen.

Verhältnismäßig teuer, aber gut ist die Durchdringung von — zuvor gut getrocknetem — Holz mit Harz- und Fettstoffen (Wachs, Paraffin, Talg, Leinöl, Lösungen von Harzen in Oel usw.); der Möbelbau, auch die Parkett-Industrie macht hiervon Gebrauch; derart konserviertes Holz reißt sich nicht.

Für den Massengebrauch (Bauhölzer, Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, Grubenholz, Holz für Weg- und Wasserbau) sind die angeführten Mittel zu teuer; man verwendet hier als wirksamen Schutz gegen die fäulniserregenden Parasiten zwei Klassen von Substanzen: 1. Metallsalze (wie $CuSO_4$, $FeSO_4$, $HgCl_2$ und besonders $ZnCl_2$). 2. antiseptisch wirkende ölige Substanzen (Buchenholzteer-Kreosot, Teeröl).

Imprägnierung mit Metallsalzen. a) Kyanisieren von J. Howard Kyan im Jahre 1832 zuerst angewandt, erfolgt mit Quecksilberchlorid. Die völlig ausgetrockneten Hölzer werden in hölzerne Kästen (ohne Eisenteile) mit der Imprägnierungsflüssigkeit (⅔%ige Lösung von $HgCl_2$) gelegt und mehrere Tage darin belassen (ungefähr für Nadelholz 8 bis 10 Tage, Eichenholz 12—14 Tage in der Flüssigkeit); das $HgCl_2$ dringt in die äußeren Schichten des Holzes ein und verhindert so das Eindringen und die Tätigkeit der Fäulniserreger. Das Verfahren kostet etwa 3 Mark pro Kubikmeter; es wird besonders für Telegraphenstangen angewandt; für Wohnungen etc. verbietet es sich wegen der Giftigkeit des $HgCl_2$.

b) Paynisieren, 1841 von Payne vorgeschlagen. Man verwendet zwei Salze, die bei ihrem Zusammentreffen im Holz sich unlöslich verbinden, wodurch das Wiederauswaschen des eingedrungenen Imprägnierungsmittels verhindert und zugleich auch Farbe, Schwere, Härte und Polierfähigkeit des Holzes sehr günstig beeinflußt werden; paynisiertes Holz kann durch Polieren einen fast metallischen Glanz annehmen; man imprägniert mit Eisenvitriol in Verbindung mit Kalklösung oder Schwefelbaryum. Das Verfahren ist jedoch nur bei kleineren Holzstücken anwendbar und daher ohne große praktische Bedeutung.

c) Boucherisieren, von dem Arzt Boucherie 1841 angegeben, mit Kupfervitriol betreibend. In frisch gefällte und an der Rinde möglichst unbeschädigte Stämme, die an der Hirnfläche mit einer möglichst luftdichten Kappe versehen sind, läßt man aus etwa 10 m hoch gelegenen Bottichen eingemessene $CuSO_4$-Lösung unter

Patent-Bericht.

der Zellulose von Wichtigkeit ist im Verhältnis zu der angewendeten Menge Schwefelsäure; je mehr Schwefelsäure vorhanden ist, desto geringer wird der Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Zellulose usw. Unterwirft man Zelluloseester und besonders die in Chloroform unlöslichen oder schwerlöslichen, aber in Alkohol-Chloroform oder in Alkohol-Tetrachloräthan löslichen Zelluloseester der Behandlung mit verdünnten anorganischen oder organischen Säuren oder läßt man die Reaktion in dem Azetylierungsgemisch weiter gehen, mit oder ohne Zusatz von Wasser, Säuren oder Mischungen davon oder von anderen Mitteln und unterbricht man die Reaktion, wenn die gewünschten Umwandlungen oder Umlagerungen erreicht sind, so wird eine Reihe Zelluloseederivate erhalten, die durch ihre Löslichkeiten verschieden sind. Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln wird im Verhältnis der Länge der Reaktion abgeändert. S.

Britisches Patent 24978 vom Jahre 1911. Dr. Henry Dreyfus in Basel. Herstellung von Zelluloseazetaten, die löslich in Chloroform sind, und von Umwandlungsprodukten von Zelluloseestern, die unlöslich oder schwer löslich in Chloroform sind. Es wird vorzugsweise mit 1/2 pCt. oder weniger Schwefelsäure gearbeitet, berechnet auf das Gewicht der angewendeten Zellulose. Die Menge Essigsäureanhydrid wird geringer genommen als in dem D. R. P. 134 328 vom 2. VIII. 1901 und man nimmt ungefähr 3—3,5 kg Essigsäureanhydrid auf 1 kg trockener Zellulose. Vermehrt oder vermindert man die Menge der verwendeten Schwefelsäure, so erhöht oder vermindert man die Menge Essigsäureanhydrid. Bei Verwendung geeigneter Verdünnungsmittel wird die Reaktion in Sorgsamkeit ausgeführt. Auch diese werden durch Behandlung mit verdünnten organischen oder anorganischen Säuren, wozu Salzen oder Gemischen davon die Löslichkeitsverhältnisse der Produkte abgeändert. S.

Französisches Patent 449603. E. I. Dupont de Nemours Powder Company. Verfahren zur Herstellung organischer Lösungsmittel. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden mit Ketonen, besonders auf die Kondensation von 2 Molekülen Azetaldehyd untereinander zur Bildung von Azetaldol. Diese Kondensation wurde bisher ausgeführt unter Verwendung von Metalloxiden wie Karbonaten, Zyaniden und Sulfiden. Diese Verbindungen wirken nur langsam, die Menge der gebildeten Kondensationsprodukte ist nur gering und ihre Isolierung aus den wässerigen Lösungen ist langwierig und kostspielig. Metallhydroxyde konnte man nicht anwenden, weil sie zur Bildung von Aldehydharzen Veranlassung gaben. Es wurde nun gefunden, daß diese Harzbildung bei der Anwesenheit von Wasser beruht. Verwendet man andere Lösungsmittel, z. B. Kohlenwasserstoffe wie Gasolin, so können Aetznatron oder Aetzkali verwendet werden, ohne daß Harzbildung eintritt. Man löst z. B. Azetaldehyd in Gasolin und kühlt auf etwa 10°. Man trägt dann ein kleines Stück Aetzkali ein. Nach einigen Augenblicken tritt die Kondensation ein und Azetaldol bildet sich an der Oberfläche. Da es unlöslich in Kohlenwasserstoff und schwerer als dieser ist, so sammelt es sich am Boden der Gefäßes an. Nach vollendeter Reaktion werden die Flüssigkeiten getrennt. Das Azetaldol siedet bei 20 mm Druck bei 80—90° C. K.

Französisches Patent 450866. Société Dubonnet et Cie. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseazetat. Bei dem Herstellungsprozeß des Zelluloseazetats ist das Essigsäureanhydrid der wichtigste Posten, es ist daher von Interesse, davon nur die genau notwendige Menge zu verwenden und ein Verfahren zu besitzen, welches gestattet, das Anhydrid als solches und nicht verdünnt als Essigsäure wiederzugewinnen. Diese Ersparnis bei der Herstellung der Azetate wird nach der vorliegenden Erfindung in folgender Weise erreicht: Statt wie bisher das Azetat in Wasser zu gießen, wodurch das noch vorhandene Anhydrid in Essigsäure übergeht, wird hier in Gegenwart eines Körpers gearbeitet, der das Zelluloseazetat fällt, aber das Essigsäureanhydrid und die Essigsäure löst, aber nicht verdünnend wirkt. Solche Körper sind Benzol, Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff usw. Unter diesen wird nun diejenige auswählen, deren Siedepunkt es zulassen, daß eine einfache Destillation des Lösungsmittels die Säure und das Essigsäureanhydrid zu trennen gestattet. Das Essigsäureanhydrid siedet bei 138°, die Essigsäure bei 118°, das Benzol bei 81°. Es entsteht unter dieser Bedingung. Man erhält bei dem Verfahren das Azetat nicht in sodaartiger unerwünschten Klumpen, sondern fein verteilt als Pulver, das sich leicht auswaschen läßt. Der Benzol usw. dient hier nur dazu, die Koagulation des Zelluloseazetats zu bewirken, wenn die Azetylierung vollständig fertig ist. Dadurch unterscheidet sich das Verfahren von denen, bei welchen dem Azetylierungsgemisch aus Anhydrid und Essigsäure eine bestimmte Menge Benzol zugesetzt wird, um ein Azetat zu erhalten, das den faserigen Zustand der Baumwolle mehr oder weniger behalten hat. S.

Französisches Patent 447924. L. Lilienfeld. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseäthern und ihren Derivaten. Das Verfahren betrifft die Herstellung von Zellulosederivaten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Alkoholradikale ersetzt sind. Dieser Ersatz wird dadurch bewirkt, daß z. B. anorganische Ester und Zellulose bzw. Umwandlungsprodukte oder Derivate in Gegenwart eines oder mit den Zellulosekörpern verbundenen basischen Stoffe zur Einwirkung gebracht werden. Man vermischt z. B. 2790 Gewichtsteile roher Viskose, die ungefähr 300 Gewichtsteile Zellulose und ungefähr 120 bis 200 Gewichtsteile Aetznatron enthält, mit 3750 Gewichtsteilen Wasser und erhitzt unter Rühren auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Gerinnung. Man wäscht die ausgeschiedenen in dieser Teile zerteilte Masse in laufendem Wasser so gründlich aus, zentrifugiert und preßt auf 3000 Gewichtsteile ab. Dann löst man in 1800 Gewichtsteilen Natronlauge von 60 pCt. und befreit durch Koliern von ungelösten Teilen. Zu 1000 Gewichtsteilen der Lösung, die 100 Gewichtsteile Zellulose oder Hydrozellulose und 150 Gewichtsteile Aetznatron enthält, stellt man 300—400 Gewichtsteile Natronlauge von 50 pCt., rührt gut durch und erhitzt auf mäßige Temperatur. Dann setzt man in kleinen Anteilen 300 Gewichtsteile Diäthylsulfat zu und schüttelt, falls es nötig ist, noch einige Zeit. Die trübe Flüssigkeit wird verdünnt man mit warmem Wasser und, wascht ein mit verdünnter Schwefelsäure sauer, der gebildete Aether scheidet sich dann ab. Man sammelt ihn auf einem Haarsiebe und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus. Man trocknet dann im Vakuum oder in der Wärme oder an der Luft, z. B. nach Behandlung mit Alkohol. Zur Reinigung kann man den Aether in kaltem Wasser lösen und wieder mit Alkohol fällen oder ihn eventuell mit Salzlösungen schütteln. Der erhaltene Aethyläther ist ein weißer, gelartiger oder flockiger Körper, der sich leicht in kaltem Wasser, Azetonitrol, wässeriger Essigsäure und wässerigem Pyridin löst, aber unlöslich ist in Alkohol und warmem Wasser. Man kann auch mehrere Alkoholreste in das Zellulosemolekül einführen, auch kann die Auswahl der eingeführten Alkoholradikale durch Abänderung der Menge des anorganischen Esters und der Versuchsbedingungen abgeändert werden. Die Eigenschaften der erhaltenen Aether weichen erheblich voneinander ab. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Aether, die größer ist als die der bekannten Zellulosederivate. Bemerkenswert sind weiter die Weichheit, die Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse der Aether, die Härte und Festigkeit der aus ihnen dargestellten Häute, Plättchen, Films, Fäden, plastischen Massen usw. Ferner sind die Aether unverbrennlich oder nur schwach entzündlich. K.

Französisches Patent 450090. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) und A. Lorand. Verfahren zur Azetylierung von Zellulose und ihren Umwandlungsprodukten. Das Verfahren wird unter Benützung von Hydrazinsulfat oder Hydroxylaminsulfat ausgeführt. Man tränkt z. B. 20 Teile Zellulose mit einer Lösung von 2 g Hydrazinsulfat und bringt sie nach dem Trocknen ein in ein Gemisch von 100 Teilen Essigsäure und 400 Teilen Essigsäureanhydrid, bringt Erhitzen erweicht die Zellulose rasch. Nach ungefähr 4—5 Stunden ist die Gelatinierung vollständig. Das erhaltene Azetat kann nach den bekannten Methoden, z. B. durch Fällen mit Wasser isoliert werden. Die bei der Azetylierung erhaltenen Azetatlösungen sind fast farblos, sie haben eine hohe Viskosität und sind sehr geeignet zur Verarbeitung auf Kunstseidefäden, Films usw. S.

Französisches Patent 16614. Zusatz zum französischen Patent 436 990. Aurelius Bulsson. Verfahren zur Koagulierung der Zellulosexanthogenatlösung. In dem ersten Zusatz (vergl. Kunststoffe II. Jahrgang, 363) war gesagt, daß das angewendete Sulfat beliebig sein könnte und die Säure eine andere als Schwefelsäure. Die vorliegende Erfindung bezweckt, die Arbeitsweise zu präzisieren nach den angewendeten Fällungsbedingungen. Wird die Base des Sulfates durch das Natron des Xanthates ersetzt, so muß dieses Sulfat das erste Bad bilden und die Säure das zweite Bad. Man kann so als erstes Bad Ammoniumsulfat anwenden und als zweites Bad Salzsäure. Wird als Sulfat mit dem Base verwendet, von dem Natron des Xanthates, so fällt das zweite Bad weg und man arbeitet mit einer Mischung von Säure und Salz. Man kann auch eine Mischung von Salzsäure und Natriumsulfat anwenden. Man kann auch zwei ähnliche Bäder nacheinander benutzen. S.

Französisches Patent 448072. A. Wohl. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseazetaten. Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Azetylzellulosen und entsprechenden Zelluloseestern wurde bisher die lufttrockene oder getrocknete oder die befeuchtete Zellulose in das Esterifizierungsgemisch aus Säureanhydrid, Katalysator und event. Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingeführt. Um zu einer gleichmäßigen Einwirkung auf die Zellulose und zu gleichmäßigen Produkten zu gelangen, wird gemäß der vorliegenden Erfindung die Zellulose mit Essigsäure imprägniert und in diesem Zustande behandelt oder die Mischung wird auf eine fast trockene Masse abgepreßt, die 110—150 Teilen auf 100 Teile angewendete Zellulose entsprechen. Die Masse enthält so Essigsäure statt hygroskopisch deleterer Wasser, z. B. In beiden Fällen ist der Angriff der kleinen Teile der Masse durch das Esterifizierungsgemisch erleichtert und man vermeidet zugleich eine heftige Reaktion, die von Wärmeentwicklung bei der Berührung von Wasser und Anhydrid begleitet ist. Demgegenüber spielt die Gleichmäßigkeit der Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid, weil die von dieser Weise gezeigt hat, eine untergeordnete Rolle, weil es sich viel schneller durch andere Mittel, z. B. ein [illegible] wiederholter [illegible] erreichen läßt als die chemische Reaktion einsetzt. Vorteilhaft setzt man einen Katalysator der Essigsäure, der sich aber gleichzeitig mit ihr gleichmäßig verteilt. Man arbeitet z. B. mit Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur und versetzt unter Umständen mit einer geringen Menge Mineralsäure, um die Azidität der Zellulose zu neutralisieren. Ist die Masse zusammengepreßt gewesen, so kann

man, wo nicht mehr Anhydrid [illegible] als notwendig ist, und [illegible] die Masse bequem und gleichmäßig zu imprägnieren, [illegible] Umstand [illegible] und [illegible] Pressen [illegible]. Statt des Eisessigs kann man auch andere Flüssigkeiten [illegible], die sich mit dem hygroskopischen Wasser der Zellulose und dem Katalysierungsgemisch mischen. Man bringt z. B. [illegible] Teile Eisessig und [illegible] Durchdringung dadurch, daß man [illegible] und mit dem Pistill [illegible]. Statt des Eisessigs kann ein Gemisch gleicher Teile Eisessig, Ameisensäure und Azetone [illegible] werden oder 2 Teile des einen und 1 Teil des anderen dieser Mittel. Nach [illegible] Imprägnierung [illegible] die Masse [illegible] 1,2—1,4fache des angewendeten Zellulose. Man bringt [illegible] Masse unter sorgfältigem Kühlen, so daß die Temperatur nicht über 14—20° steigt, in 3,6 Teile Essigsäureanhydrid, in dem man vorher 1—1,5 Teile gepulvertes Chlorzink gelöst hat. Das Chlorzink kann auch später zugesetzt werden [illegible], oder es kann zu dem Anhydrid gesetzt [illegible] Zellulose [illegible], ehe das Chlorzink vollständig in Lösung gegangen ist. Ist das Chlorzink [illegible] gelöst, so ist die Veresterung in 4—12 Stunden bei 20° vollendet. Die [illegible] kann verwendet werden durch Zusatz von 2 Teilen Ameisensäure von der Dichte 1,2 und [illegible] der Mischung bei Zimmertemperatur liefert die Zellulose bei der Veresterung eine [illegible] Ausbeute [illegible] Essigsäure [illegible] Menge Mineralsäure zu. Die weitere Behandlung besteht darin, daß man der vollständig [illegible] Masse 3—4 Teile Wasser auf 1 Teil Zellulose zusetzt und [illegible] trocknet. S.

Französisches Patent 449585. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Neue Derivate der Zellulose und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung, daß unter den Nitrozellulosen solche sind, die die Herstellung von Derivaten gestatten, welche gleichzeitig den Rest einer organischen Säure wie Ameisensäure oder Essigsäure enthalten. Diese als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren dienenden Nitrozellulosen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie wenig Stickstoff enthalten und in Eisessig und Essigsäureanhydrid [illegible] sind. Läßt man auf solche stickstoffhaltigen Zellulosederivate Azetylsäure oder das Anhydrid einer organischen Säure in Gegenwart eines katalytisch wirkenden Stoffes wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, einer Sulfo- oder Sulfinsäure, eines Halogens oder Chlorzink in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels einwirken, so erhält man die neuen Derivate, die in der Reaktionsmasse oder auch [illegible] dargestellt werden können. Die neuen Produkte eignen sich zur Herstellung von photographischen Films, plastischen Massen, Firnissen und Ueberzügen. Sie besitzen eine Beständigkeit, [illegible]. Sie werden z. B. [illegible] Teile stickstoffhaltiger Zellulose, die durch Einwirkung eines Salpeter-Schwefelsäuregemisches mit 24 % Wasser auf Zellulose erhalten ist, eingetragen in ein Gemisch aus 400 Teilen Eisessig, 200 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen Schwefelsäure. Läßt man die Masse bei gewöhnlicher Temperatur [illegible], so erhält man eine klare Lösung, im Notfalle erwärmt man etwas. Das Reaktionsprodukt wird in der üblichen Weise isoliert, z. B. durch Eingießen in Wasser. Im Bedarfsfalle kann es hydrolysiert werden. Auch gemischte Säureester sind darstellbar. S.

Franz. P. 461193. B. Borzykowski. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzellulose-lösungen. Bei der Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, die zur Herstellung künstlicher Fäden verwendet werden, ist es wünschenswert, daß die Lösung möglichst wenig Ammoniak enthält, denn das Ammoniak übt auf die Eigenschaften des Produktes einen schädlichen Einfluß aus und muß aus dem Produkte entfernt werden. Andererseits muß eine bestimmte Menge Ammoniak in der Lösung vorhanden sein, damit Kupfer und Zellulose in Lösung gehalten werden und [illegible] der ammoniakalischen Kupferlösung für Zellulose mit dem Kupfergehalte an. Das vorliegende Verfahren dient nun dazu, in der gewöhnlichen Weise dargestellte Kupferoxydammoniaklösungen soweit als möglich mit Kupfer anzureichern ohne einen Ammoniakgehalt zu erhöhen. Das einfachste Mittel zu diesem Zwecke wäre, die Lösung eine größere Menge Kupferhydroxyd zuzusetzen, aber dieses löst sich nur sehr wenig in der Lösung und bleibt zum größten Teile ungelöst. Es wurde nun gefunden, daß man diese Anreicherung dadurch erreichen kann, daß man das Hydrat in der Lösung selbst entstehen läßt, das sich dann leicht löst. Man [illegible] an der ammoniakalischen Lösung Kupfersulfat und eine äquivalente Menge Alkali in wässeriger Lösung, es bildet sich dann nach doppelter Umsetzung Alkalisulfat und Kupferhydroxyd und dieses löst sich sofort in der Kupferlösung auf. In einem Mischgefäß mischt man 40 Teile ammoniakalischer Kupferoxydammoniaklösung vom spez. Gew. 1,090 [illegible] und 10 Teilen wässeriger Kupfersulfatlösung [illegible] und gibt 10 Teile Natronlauge von 15 % zu. Nach [illegible] setzt man zu 800 Litern dieser Lösung ungefähr 10 kg trockene, lockere Zellulose. S.

Künstliche Cumplastmassen (Patentklasse 29a und b).

D. R. P. 298 [illegible] Kl. 29b vom 21. X. 1913. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G. in Elberfeld. Verfahren zum drucklosen Verspinnen oder zum Verarbeiten künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen. Die österreichische Patentschrift 35 285 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von künstlichen Textilfäden aus wässerigen Zelluloselösungen. Das Verfahren [illegible] Dienste bei der Fällung [illegible] Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in Schwefelsäure und macht die dabei [illegible] und die durch sie bedingte Behandlungsweise überflüssig. Vorliegende Erfindung [illegible] Verfahren zur drucklosen Herstellung von Zelluloseg[e]bilden, insbesondere Zellulosefäden, bei welchen diese Gebilde durch Ausfällen aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in einem [illegible] Alkalibade erzeugt werden. Solche Fällung ist beispielsweise in der Patentschrift 204422 beschrieben worden. Versuche haben [illegible] gezeigt, daß, wenn man die so [illegible] Zellulosegebilde [illegible] anhängende Natronlauge mit Wasser [illegible] wird, daß die in der genannten Patentschrift erwähnten durchsichtig glänzenden [illegible] Fäden erhalten werden. [illegible] sobald man das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende kombinierte Verfahren ausführt. Es hat sich gezeigt, daß für dieses Verfahren die Benutzung von [illegible] Natronlauge notwendige Bedingung ist, und daß man die [illegible] Natronlösung nicht [illegible] darf. Die Verwendung von [illegible] Natronlauge als Fällungsmittel ist aber in dem den Gegenstand vorliegender Erfindung bildenden [illegible] Verfahren auch nur zu verwenden, wenn man sich mit dem Waschen der Gebilde mit nur warmem (nicht heißem) Wasser in dem Maße begnügt, daß nur die anhängende Lauge abgespült bzw. abgespritzt wird. So weit zu waschen ist allerdings [illegible], denn wäscht man nicht so weit, so [illegible] und der Faden schrumpft sich beim Trocknen durch Kupferoxyd, das [illegible] und schwindet. Daß man auf solche Weise [illegible] durchsichtig glänzende [illegible] Fäden erhalten kann, die [illegible] schnell getrocknet werden können und daß aus solchen trockenen Fäden das dort das Kupfer z. B. mit Säure leicht entfernt werden kann, ist in der Patentschrift [illegible] bereits angegeben. Die Erkenntnis aber, daß es notwendig ist, um ein drucklos arbeitendes Verfahren zu ermöglichen, das Waschen der Fäden nur bis zur Entfernung der anhängenden Natronlauge und dann nur mit warmem Wasser zu bewirken, ist dieser Patentschrift nicht zu entnehmen, weil dort in dem Beispiel nur von einem Waschen in üblicher Weise gesprochen ist. Bei dem Verfahren wurde ferner gefunden, daß man dieses Verfahren noch dadurch besonders sicher gestalten kann, daß man stets Glaswalzen [illegible] Walzen für diesen Waschprozeß benutzt, weil es sich herausgestellt hat, daß die in den Fäden und in der anhaftenden Lauge [illegible] Kupferverbindungen von den eisernen Walzen nicht derart [illegible] werden, daß an den Berührungsstellen irgendwelche Mißfärbungen auftreten, trotzdem der Faden ja leicht geneigt ist, an die Stelle von Kupfer zu treten. Nach vorliegender Erfindung kann man auch um [illegible] Walzen benutzen, weil bei dem den Gegenstand bildenden kombinierten Verfahren die Befreiung der getrockneten Fäden von dem Kupfergehalt mit Hilfe von Säure erst geschieht, sobald diese Fäden in Strangform und bei denen also nicht mehr auf Walzen gelangen sind. Diesen den Gegenstand vorliegender Erfindung bildenden kombinierte Verfahren kann von [illegible] ausgeführt werden. Zweckmäßig verfährt man bei dem aus Fadenbündeln bestehenden Gebilden (Kunstseide) so, daß man die aus warmen Zuckerlösungen entsteigenden Fädchen zusammenführt und auf eiserner Trommel aufwickelt, dann mit warmem Wasser nur so lange abspritzt, bis die anhaftende Natronlauge entfernt ist, was an dem Klarwerden des Fadens erkenntlich ist, dann unter geeignetem Kühlen der Trommeln in warmem Wasser behufs leichter Loslösung abwickelt und mittels [illegible] auf die [illegible] Platte oder Trommel der Zwirnspule aufführt. Zwischen Trockenverfahren und Zwirnspule [illegible] man das warme Fadenbündel behufs Kühlung, Minderung der Sprödigkeit, Spannung und des Ausdehnungsvermögens und zur Erhöhung der Zwirnfestigkeit sowie zum Einschwimmen des Läufers der Ringzwirnspindel z. B. mit schwachem Seifenwasser. Im Falle von stärkeren Einzelfäden wird ebenso verfahren, nur kann die Netzung des getrockneten Fadens unterbleiben, da der dicke Faden nicht [illegible] und von einer Spule oder einem Haspel aufgewunden wird, da er dieser Zwirnung bedarf. Bei diesem Verfahren geschieht die Entkupferung der fadenförmigen Zellulosegebilde in der Weise, daß man sie in Strangform mit Säure (z. B. verdünnter Schwefelsäure) behandelt, danach mit Wasser wäscht und schließlich trocknet. Dieses Waschen in Strangform ist von technischer Bedeutung. S.

Französisches Patent 458[illegible]. Fr. Küttner. Spule zur Herstellung künstlicher Seide. Bisher verwendet man zur Aufnahme künstlicher Seidenfäden im allgemeinen Spulen aus gefirnißtem Karton. Da man bekanntlich die Spulen mit den darauf befindlichen Fäden der Einwirkung verschiedener saurer Bäder, dem Waschen, dem Aufenthalte in der Trockenkammer usw. ausgesetzt werden, so ist es nicht zu verwundern, daß die Wand der Spule nach kurzer Zeit verbeult und zerstört wird. Das beeinflußt natürlich die Gleichmäßigkeit der erzeugten Fäden ungemein besonders ist das Verhältnis zu Spulen [illegible]. Außerdem bekommen die Spulen Ecken, in denen sich die das Fadenbad zusammensetzenden Stoffe an-

sammeln, die dann durch Waschen nicht zu entfernen sind und beim Trocknen den Faden schädigen. Besonders unangenehm ist dieser Umstand, wenn die in den Spülenrinnsalen angesammelten Stoffe aus sauren Bädern herrühren. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, hat man bereits die Spulen aus Metall hergestellt, z. B. aus Aluminium, denn andere Metalle werden von den Säuren angegriffen. Solche Spulen sind ziemlich schwer. Aluminium konnte nicht verwendet werden, weil die Oberfläche der Spule sich oxydiert, die Fäden dann an der Spule hängen bleiben und beim Abspulen reissen. Nach der vorliegenden Erfindung besteht die Spule innen aus Metall, z. B. Aluminium, und aussen aus Karton, der gefirnisst wird. Die beiden die Spule zusammensetzenden Zylinder schliessen eng aneinander. S.

Wirtschaftliche Rundschau

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Der Abschluss für 1912 ergab ein b [illegible] (i. V. [illegible]) M. Abschreibungen und einschliesslich 550 277 (108 185) M. Vortrag einen Rohgewinn von 3 721 125 (i. V. 3 036 181) M. mit folgender Verwendung: Gewinnanteile und Belohnungen 564 723 (558 777) M., Beamten- und Arbeiterunterstützungen 11 000 M. (wie i. V.), wie schon gemeldet, 40 1/2 Proz. Dividende gleich 3 000 000 (2 800 000) M. und Vortrag 1 022 102 M. Im abgelaufenen Geschäftsjahr hat, wie der Geschäftsbericht ausführt, die früher beobachtete Verbrauch von Kunstseide, die Besatzindustrie, ganz besonders unter der Ungunst der Mode zu leiden, so dass der Absatz auf diesem Gebiet ganz erhebliche Einschränkungen erfuhr. Der hierdurch entstandene Ausfall wurde jedoch ausgeglichen durch fortdauernd steigende Verwendung des Materials in anderen Zweigen, besonders in der Wirkerei sowie durch die Erschliessung neuer Absatzgebiete. Hieran ist die Viskose-Seide in erheblichem Masse beteiligt. Die Viskoseproduktion blieb also auf dem vorjährigen Höhe. Die weitere Ausdehnung der Herstellungseinrichtungen und die hierdurch erhöhten Erzeugnisse sind gegenüber dem über den vorjährigen hinausgehenden Gewinn auszuweisen. Der am Ende des Jahres vorhandene Auftragsbestand bietet auf längere Zeit volle Beschäftigung. Die Internationale Zellulose-ester-Gesellschaft m. b. H. gelangte bisher nicht zu einer gewinnbringenden Tätigkeit; es musste deshalb auf diese Abteilung eine grössere Abschreibung vorgenommen werden. Nach der Vermögensrechnung stehen bei unverändert 6 Mill. Aktienkapital die gesamten Anlagen mit 3 316 795 (3 160 591) M. zu Buch. An Rücklagen sind 1 852 000 M. (wie i. V.) vorhanden. Die laufenden Verbindlichkeiten betragen 721 265 (1 510 811) M. Andererseits werden u. a. ausgewiesen 2 710 078 (2 551 209) M. Bankguthaben, 658 999 (203 891) M. bar und Wechsel, 3 016 174 (2 658 923) M. Wertpapiere und 3 469 176 (3 775 622) M. Aussenstände. Diesen steht ein Sicherheitsbestand von 250 000 M. (wie i. V.) gegenüber. Die gesamten Vorräte sind mit 1 933 108 (1 321 187) M. bewertet. Die Vermögenslage der Gesellschaft darf danach wiederum als glänzend bezeichnet werden.

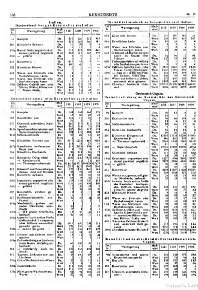
Erste österreichische Glanzstofffabrik A.-G. Wie dem Geschäftsbericht zu entnehmen ist, hat die Gesellschaft im abgelaufenen Geschäftsjahr neben der Erzeugung von Glanzstoff nach dem bisherigen Verfahren ihr Augenmerk im besonderen darauf gerichtet, die maschinellen Einrichtungen für die Viskosefabrikation auszugestalten und zu vergrössern sowie dieses Produkt auf dem Markt einzuführen. Während die durchwegs schlecht beschäftigte Posamentenindustrie wenig Absatz brachte, gelang es vor allem, in der Wirkerei mit der Viskoseseide Eingang zu finden und es begegneten dort die gesellschaftlichen Produkte einer allseitig beifälligen Aufnahme. Trotz der im späteren Verlauf des Berichtsjahres eingetretenen Kriegswirren auf dem Balkan und der hieraus resultierenden völligen Stillstandes des Exportes nach diesen Ländern war die Gesellschaft voll beschäftigt und hat keine Vorräte erzielt. Das Unternehmen ist mit Aufträgen soweit reichlich versehen, dass bei Eintritt normaler Zeiten eine weitere flotte Abnahme der Produkte zu erwarten steht. Es wurde beschlossen, von dem nach Abzug aller Unkosten resultierenden Betriebsüberschuss von K. 505 181 dem Reservefonds K. 51 233 zuzuweisen, K. 50 000 der bestehenden Spezialrücklage zuzuführen, wodurch dieselbe K. 300 000 beträgt, sodann als 10 prozentige Dividende den Betrag von K. 400 000 an die Aktionäre zur Verteilung zu bringen und K. 20 567 auf neue Rechnung vorzutragen.

Kunstseidefabrik von Tubize. Nach dem Bericht, der das Jahresergebnis als ausserordentlich vorteilhaft bezeichnet, wurde ein Ueberschuss von 3 101 535 Frs. erzielt. Dazu treten 200 180 Frs. aus der Liquidation Nouveaux Tissages Belges à Ath und 37 177 Frs. Ueberschuss aus der Rückstellung für einen Prozess, so dass 3 146 261 Frs. zur Verfügung stehen. Davon werden 1 000 000 Frs. abgesetzt, die an einen unabhängigen Chemiker zu vergüten sind. Wie der Bericht weiter mitteilt, hat die Verwaltung die Erzeugung des zweiten Halbjahres 1913 und diejenige für 1913 zu wesentlich höheren Preisen als im Vorjahre verkauft. Sie hat infolgedessen bis Ende 1913 Aufträge in den Büchern für eine Erzeugung, die um nahezu 1000 kg täglich höher ist als bisher. Im Zusammenhang hiermit hat sie umfassende Betriebserweiterungen, Neuanlagen und technische Verbesserungen vorgenommen. Hierfür wurden 2 778 111 Frs. aufgewendet. Zu Abschreibungen dienen 1 194 287 Frs., zur Ueberweisung an die Rücklage 200 000 Frs. und als Zuweisung an den Unterstützungsbestand für die Angestellten 50 000 Frs., als Dividende werden 125 Frs. (27,50) für die Vorzugsaktie und 10 Frs. (25) für die Stammaktie verteilt. Die Gesellschaft in Sarvar schliesst infolge der grossen in Ungarn erfolgten Verteuerung der Abfälle das Geschäftsjahr 1912 ohne Gewinn ab. Mittlerweile sind wieder normale Verhältnisse eingetreten. Die Fabrik in Sarvar ist vergrössert worden und hat ihre ganze Erzeugung zu erhöhten Preisen verkauft. Aber ebenso wie in Tubize nimmt infolge der Kaltwasserkrisis auch dort die Kundschaft nicht die vollen gekauften Mengen ab. Bei der Gesellschaft in Tomaszow (Russland) übersteigt die Nachfrage bei weitem das Angebot. Es sei aller Grund zu hoffen, dass das laufende Jahr für die Fabrik in Tomaszow ein gutes Geschäft abwerfen werde.

Deutschlands Aussenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Fortsetzung.)

Deutschlands Einfuhr an Kunststoffen aus Belgien.

Nr.	Warengattung	Masseinh.	1911	1910	1909	1908
96a	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	153	119	154	31
		Wert	13	9	13	3
99	Kampfer	Dz.	49	35	26	45
		Wert	28	24	13	21
209	Kunstbutter	Dz.	1132	660	24	18
		Wert	104	45	2	2
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	144	44	37	28
		Wert	63	46	30	38
253b	Sprechmaschinenwalzen und Sprechmaschinenplatten	Dz.	112	366	243	308
		Wert	176	159	98	123
256f	Seifenersatzstoffe	Dz.	1057	996	714	312
		Wert	29	28	58	27
298c	Künstliche Tonerde usw.	Dz.	2309	1208	1103	841
		Wert	99	22	27	20
31b	Künstliche kohlensaure Magnesia	Dz.	293	62	96	86
		Wert	11	3	3	3
317a	Künstlicher, kohlensaurer Baryt	Dz.	5512	3946	1568	725
		Wert	86	55	24	32
341	Künstliche Riechstoffe	Dz.	75	46	34	27
		Wert	95	53	38	31
359a	Künstliche Düngemittel: künstlicher Guano	Dz.	1676	1056	768	1634
		Wert	16	10	6	12
360	— : Knochenmehl	Dz.	9607	21780	8072	8441
		Wert	98	218	83	84
361	— : Thomasphosphatmehl	Dz.	529986	461913	461286	260902
		Wert	744	596	585	1119
367	— : Superphosphate	Dz.	6073	12008	9373	11010
		Wert	30	74	56	86
373	Kunststoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	209	15	31	98
		Wert	30	1	2	8
386	Künstliche Balsame	Dz.	68	61	58	29
		Wert	17	16	16	10
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	348	205	218	87
		Wert	334	329	362	61
391b	— gefärbt	Dz.	18	20	22	12
		Wert	21	28	67	22
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	2	—	6	2
		Wert	2	—	9	5
410	Kunstwolle	Dz.	2663	4211	2530	2535
		Wert	246	398	232	185
502a	Wachstuch, grobes mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	30	16	29	20
		Wert	7	3	6	3
503	—, mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz.	350	302	261	310
		Wert	89	84	77	87
505a	Gewebe, durch andere Stoffe mit Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht: grobe	Dz.	209	207	258	240
		Wert	41	52	52	41
505b	— andere als grobe	Dz.	79	18	6	36
		Wert	10	6	3	7
508a	Fussbodenbelag aus Linoleum, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	610	1263	1094	1154
		Wert	29	72	68	68
508b	—, einfarbig, bedruckt	Dz.	455	1025	678	202
		Wert	30	63	24	11
509	—, mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	8106	5177	4289	3700
		Wert	415	297	311	374
510	Tapeten, Läuferstoffe usw. aus Linoleum	Dz.	575	827	910	1142
		Wert	49	67	73	109
521a	Grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	45	68	19	64
		Wert	8	4	2	5
521b	Gummistoff	Dz.	123	55	34	11
		Wert	107	52	22	9
528	Nicht grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	20	14	15	12
		Wert	10	8	4	5
535	Künstliche Blumen	Dz.	108	89	73	56
		Wert	144	88	79	72
631	Künstliches Leder	Dz.	111	93	813	388
		Wert	7	9	22	29
639a	Zellhorn, Galalith usw., rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	50	28	178	209
		Wert	69	35	77	130
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	30	17	20	17
		Wert	15	9	14	8
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweit nicht genannt	Dz.	270	191	213	189
		Wert	179	143	176	127
660b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	118985	106614	110349	90334
		Wert	2190	1853	2029	1615



Italien.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Italien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
44	Kampfer	Dz.	372	530	372	342
		Wert	159	208	148	111
384	Künstliche Balsame	Dz.	16	28	3	6
		Wert	6	11	1	3
394a	Kunst-Seide, ungezwirnt od. einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	719	519	605	441
		Wert	863	623	738	790
394b	— gefärbt	Dz.	8	6	2	4
		Wert	7	9	3	11
411	Kunstwolle	Dz.	1115	135	8	—
		Wert	100	48	1	—
423	Künstliche Blumen	Dz.	1	1	—	—
		Wert	7	—	—	—
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	4	1	3	1
		Wert	14	9	11	11
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	4	5	4	1
		Wert	16	16	12	11
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	316	123	58	6
		Wert	144	28	10	1
640	— Waren daraus	Dz.	115	29	48	31
		Wert	1060	21	18	24

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Italien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	149	248	162	196
		Wert	49	84	49	64
208	Kunstbutter usw.	Dz.	148	18	31	4
		Wert	30	2	2	1
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	148	217	115	124
		Wert	143	214	76	124
313b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	397	563	412	914
		Wert	191	274	184	226
314b	Seifenersatzstoffe	Dz.	26	26	43	39
		Wert	4	6	5	3
316a	Künstliche Tonerde usw.	Dz.	8610	4211	1465	2281
		Wert	118	4	76	47
317d	Künstlicher kohlensaurer Baryt usw.	Dz.	119	2318	194	61
		Wert	3	26	3	1
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	97	111	85	73
		Wert	116	152	84	82
360	Künstliche Düngemittel — Knochenmehl	Dz.	4293	1310	1051	18932
		Wert	41	12	7	168
361	— Thomasphosphatmehl	Dz.	144412	448317	300484	347471
		Wert	2217	3473	2302	1562
373	Klebstoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	332	1199	1160	966
		Wert	23	73	38	46
386	Künstliche Balsame	Dz.	116	46	83	69
		Wert	64	18	22	16
441a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	439	711	332	114
		Wert	1033	935	458	189
341d	— gefärbt	Dz.	16	23	38	19
		Wert	12	29	35	23
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	Dz.	11	1	—	21
		Wert	14	0	—	38
421	Kraftkammmaterstoffe aus Fasern	Dz.	44	89	41	34
		Wert	4	3	3	2
504a	Wachstuch, grobes mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	24	5	6	26
		Wert	10	1	1	4
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz.	19	96	46	71
		Wert	32	26	0	14
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	1016	483	331	314
		Wert	223	196	46	45
505b	— andere als grobe	Dz.	270	196	190	128
		Wert	41	52	49	33
506	Gewebe mit Zellhorn überzogen	Dz.	18	13	16	31
		Wert	4	3	7	13
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	63	189	36	14
		Wert	4	11	3	4
504	— mehrfarbig auch bedruckt	Dz.	393	158	122	102
		Wert	33	14	9	7
511	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum	Dz.	48	100	88	47
		Wert	7	13	7	4
521a	Grobe Wachstuchwetz.-Waren	Dz.	20	13	10	13
		Wert	10	3	2	4
521b	Gummiwäsche	Dz.	119	108	99	88
		Wert	112	109	88	70
471e	Nicht grobe Wachstuchwetz.-Waren	Dz.	44	94	169	41
		Wert	27	42	33	41

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Italien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
573	Künstliche Blumen	Dz.	131	107	116	41
		Wert	335	391	431	357
554	Künstliches Leder	Dz.	10	10	2	8
		Wert	3	2	0	1
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	7	8	6	5
		Wert	12	28	22	18
603	Schildpatt od. Nachahmungen davon in Platten oder Stücken	Dz.	34	36	2	41
		Wert	147	19	48	45
605	Perlmutterplatten od. -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	7	7	10	6
		Wert	5	5	2	4
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	2891	2369	1779	1635
		Wert	1469	1092	804	674
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	324	198	189	133
		Wert	128	99	99	80
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	323	499	425	380
		Wert	1343	448	318	304
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	200710	171170	142911	64461
		Wert	3766	3321	2859	2038

Oesterreich-Ungarn.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Oesterreich-Ungarn:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	83	12	8	3
		Wert	10	—	3	2
208	Kunstbutter usw.	Dz.	98	66	108	44
		Wert	12	8	12	8
286b	Seifenersatzstoffe	Dz.	82	66	77	51
		Wert	9	1	9	4
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	15	12	17	3
		Wert	29	25	24	7
360	Künstliche Düngemittel Knochenmehl	Dz.	43362	22749	41786	31463
		Wert	446	401	437	301
361	— Thomasphosphatmehl	Dz.	2344	1553	1369	3618
		Wert	1	1	1	16
362	— Superphosphate	Dz.	22124	17883	10690	4374
		Wert	179	36	43	37
386	Künstliche Balsame	Dz.	111	78	81	144
		Wert	14	28	14	47
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	1427	1956	3692	3397
		Wert	2372	2356	4031	5434
394b	— gefärbt	Dz.	61	18	11	33
		Wert	83	27	19	50
411	Kunstwolle	Dz.	8408	11307	11433	10031
		Wert	719	1018	972	714
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz.	74	63	73	63
		Wert	21	18	18	14
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn wasserdicht gemacht, andere als grobe	Dz.	133	147	207	184
		Wert	29	31	37	33
423	Künstliche Blumen	Dz.	0	11	9	0
		Wert	60	83	68	27
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	16	15	17	18
		Wert	63	41	63	83
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	58	36	33	21
		Wert	100	78	69	63
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	1144	1118	875	423
		Wert	509	562	394	192
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	42	162	29	22
		Wert	25	100	17	13
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweit nicht genannt	Dz.	218	192	176	144
		Wert	2360	174	178	144
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	93112	94993	90981	114260
		Wert	1724	1719	1419	2399

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Oesterreich-Ungarn:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	970	639	977	688
		Wert	189	73	94	44
99	Kampfer	Dz.	138	127	107	145
		Wert	44	37	31	66
208	Kunstbutter usw.	Dz.	271	308	35	4
		Wert	56	37	7	0
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	771	498	636	692
		Wert	498	891	333	492

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1904
2336b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz	1024	1244	2747	2344
		Wert	263	486	818	932
2566	Seifenersatzstoff	Dz	496	352	580	744
		Wert	43	35	42	62
298c	Künstliche Tonerde usw.	Dz	18993	46432	48354	6882
		Wert	483	460	347	41
313	Künstliche kohlensaure Magnesia	Dz	1482	979	448	44
		Wert	56	58	31	27
314	Künstlicher kohlensaurer Strontian	Dz	4139	42239	16649	16130
		Wert	86	247	333	236
317d	Künstlicher kohlensaurer Baryt	Dz	4448	4718	8792	8473
		Wert	6	53	96	154
354	Künstliche Bleichstoffe	Dz	9	58	155	14
		Wert	234	160	144	159
359	Künstliche Düngemittel, künstlicher Guano	Dz	[illegible]	4556	2246	4431
		Wert	29	2	16	54
360	— Knochenmehl	Dz	84188	2448	[illegible]	43023
		Wert	1144	249	254	499
361	— Thomasphosphatmehl	Dz	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	1174	843	9918	4226
362	— Superphosphate	Dz	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		Wert	4555	[illegible]	2449	2354
373	Klebstoff und Zubereitungen davon, nicht zum Genusse	Dz	368	232	48	[illegible]
		Wert	33	12	3	8
386	Künstliche Balsame	Dz	262	[illegible]	333	191
		Wert	83	4	99	46
394	Kunstseide ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz	[illegible]	835	718	124
		Wert	[illegible]	1194	[illegible]	1518
394b	— gefärbt	Dz	161	291	120	14
		Wert	234	[illegible]	441	43
395	Kunstseide mehrmal gezwirnt	Dz	47	45	39	41
		Wert	72	98	74	2
414	Kunstöle	Dz	40389	16769	11027	11694
		Wert	1224	1291	1045	812
471	Kraftfutterersatzstoffe aus Fasern	Dz	83	149	67	85
		Wert	6	1	5	2
504a	Wachstuch grober oder rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz	87	75	65	60
		Wert	19	24	19	14
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz	314	231	267	225
		Wert	89	4	47	50
504c	Gewebe, Gewirke andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz	183	246	99	463
		Wert	48	61	28	34
505b	— andere als grobe	Dz	47	44	85	66
		Wert	48	21	14	1
506	Gewebe mit Zellhorn überzogen	Dz	21	20	23	4
		Wert	16	12	9	2
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum usw. in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz	2229	[illegible]	2447	1936
		Wert	165	159	181	97
508b	— einfarbig bedruckt	Dz	456	1529	1229	1808
		Wert	94	14	[illegible]	99
509	— mehrfarbig auch bedruckt	Dz	4190	4159	4287	3850
		Wert	482	3434	310	277
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleummasse	Dz	194	136	196	414
		Wert	31	26	8	11
520a	Grobe Wachstuchwaren	Dz	65	45	27	45
		Wert	23	13	5	14
521b	Gummiwäsche	Dz	117	137	163	86
		Wert	139	128	71	45
521c	Nicht grobe Wachstuch- etc.-Waren	Dz	85	40	44	44
		Wert	33	26	41	29
593	Künstliche Blumen	Dz	62	35	44	42
		Wert	121	109	137	14
594	Künstliches Leder	Dz	41	19	13	24
		Wert	27	10	7	2
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz	49	56	43	45
		Wert	159	123	95	144
602	Waren aus Elfenbein, Nachahmungen davon	Dz	45	11	6	4
		Wert	141	48	23	33
603	Schildpattplatten od. -Stücke oder Nachahmungen davon	Dz	607	960	799	615
		Wert	801	45	039	570
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz	8	1	2	1
		Wert	24	8	4	3
604d	Perlmutterplatten od. -Stücke oder Nachahmungen davon	Dz	131	85	34	104
		Wert	41	64	41	29
634a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stäbe, Blätter, Blöcke	Dz	6005	8027	5616	4601
		Wert	2449	3414	2562	2110
634d	— bearbeitete Stäbe, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz	6909	2311	1168	1037
		Wert	1148	1125	[illegible]	844
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderweitig nicht genannt	Dz	785	592	581	584
		Wert	1143	438	465	467
650	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz	34691	42229	26224	17838
		Wert	780	[illegible]	425	378

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Wiedergewinnung der Nitrierabfallsäuren in der Kunststoffindustrie. Es ist eine eigentümliche Tatsache, daß im allgemeinen die Wiedergewinnung der zum Nitrieren von Kunststoffen verwendeten Säuren vielen derartigen Betrieben gänzlich unbekannt ist, obgleich das Bestreben der ganzen Industrie doch darauf hinausgeht, möglichst keine Abfallprodukte im Betriebe zu haben resp. dieselben soweit als durch die Fabrikation bedingt sind, entweder zu regenerieren oder zur Herstellung anderer Materialien zu verwenden. In der Nitroglyzerin-Fabrikation ebenso wie in den Nitrozellulosefabriken hat man allerdings schon lange Mittel und Wege gefunden, um die bei der Nitrierung resultierenden Abfallsäuren wieder verwendungsfähig zu machen.

Auch wenn man die Nitriersäuren durch Zusatz von starken Säuren mehrmals aufbessern und regenerieren kann, so ergibt sich doch zum Schluß ein Säuregemisch, bestehend aus Salpetersäure und Schwefelsäure, die schließlich sich nicht mehr verwenden und daher abgestoßen werden muß. Wenn man diese Säuregemische verkaufen wollte, würde man nur sehr geringen Preis dafür erzielen, weil das Säuregemisch nur eine geringe Verwendungsmöglichkeit hat. Dagegen lohnt es sich auf jeden Fall, diese Säuregemische voneinander zu trennen und die getrennt entstehenden Säuren entweder direkt weiter zu verwerten oder durch Konzentrierung wieder zur Verwendung im eigenen Betriebe vorzubereiten.

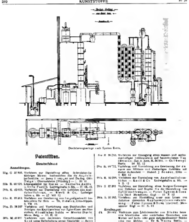
Um dieses zu erreichen, hat man die sogen. Denitrierung eingeführt, die im wesentlichen darin besteht, daß man durch Erhitzung des Säuregemisches die Salpetersäure aus der Mischsäure abtreibt und dann in einer Kondensationsanlage diese Gase wieder zu Salpetersäure kondensiert. Es gibt nun eine ganze Reihe von Systemen, die diesen Zweck mehr oder weniger vollkommen erreichen, das heißt, die mehr oder weniger Säure in mehr oder weniger starker Konzentration und Reinheit wiedergewinnen. Dasjenige System einer solchen Denitrierungsanlage, welches sich gerade in letzter Zeit auch in den Betrieben der Kunststoffindustrie immer mehr eingeführt hat, ist dasjenige nach Patent Evers, dessen System es ermöglicht, sowohl die Schwefelsäure in einer hohen Konzentration und vollständig rein, also frei von organischen Substanzen und frei von nitrosen Verbindungen zu gewinnen, als auch die Salpetersäure in großer Reinheit in einer gleichfalls patentierten Kondensationsanlage zu regenerieren.

Die Denitrierung nach dem System Evers geschieht dadurch, daß man in eine mit Schamottesteinen ausgemauerte Kochtrommel heiße Luft mittels überhitzten Dampfes durch eine Düse einbläst. Dabei durchdringen sich die Gase mit den entgegenströmenden Flüssigkeiten und werden durch Vermischen, Inreinanderschieben und Wiederaufarbeiten in möglichst innige Berührung miteinander gebracht. Es werden diese Kochtrommeln benutzt, welche nicht vollständig mit Füllkörpern ausgefüllt, sondern durch zwischengelegte durchlochte Böden in Kammern geteilt sind, die abwechselnd mit Füllkörpern ausgesetzt und leer sind. Das zur Reaktion erforderliche Gemisch von heißer atmosphärischer Luft und überhitztem Dampf wird in diese Kammern eingeführt. Die von oben durchfließende Abfallsäure wird durch die Füllkörper verteilt, fällt durch den durchlochten Boden der Kammern in die untere darunterliegende, wo sie sich mit den von unten aufsteigenden Gasen und dem Gemisch von Dampf und Luft in innigster Weise mischt. Die denitrierte Schwefelsäure fließt unten aus dem Turm in wasserheller Farbe ab, während die Salpetersäuregase einer Kondensation zugeführt werden. Diese Kondensation wird begünstigt durch sogen. Kochkessel, welche nach dem Patent im Gegenstromprinzip ein inniges Mischen der Gase ermöglichen und dabei die Bildung von Stickoxyd resp. Untersalpetersäure vermeiden. Unterstützt wird dieser Prozeß durch Berieselung der Kondensationsanlage mittels der schwächeren zuerst abfließenden Salpetersäure, und zwar mittels eines Gefäßes aus Ton, welches oberhalb der Kondensationstürme und mit Leitungen angeordnet ist und aus diesem aus läuft die zuerst gewonnene dünne Säure, die noch sehr viel von dem kondensierten Dampf enthält und daher dünner ist wie die Säure in den hinteren Kolonnen, über die einzelnen Kondenstürme sowohl wie über die gleichfalls zur Kondensation mit geeigneten Kühlflächen, hohe Türme aus Ton, welche mit großen Steinen besten Gasfanges gefüllt sind.

Der Gang des Prozesses ist also ein sehr einfacher gehandhabt bei dem Verfahren und bei der Aufstellung der Denitrierung sind viele Einzelheiten zu berücksichtigen, die aber bei Bestellung einer Denitrierungsanlage genau angegeben und so erläutert werden, daß die Aufstellung und Inbetriebsetzung ohne irgendwelche Schwierigkeiten erfolgen kann, ganz gleichgültig, welche Zusammensetzung die Abfallsäure hat und ob dieselbe mehr oder weniger verunreinigt ist.

Weitere Aufschlüsse über diese Denitrierungsanlagen und die verschiedenen Systeme, sowie auch über die Weiterverarbeitung und Konzentrierung der erhaltenen Säuren erteilt das Chemisch-technische Büro von J. Kreis? Berlin-Wilmersdorf, Nassauische Straße 41.

(Abbildung umseitig.)



Destillierungsanlage nach System Betts.

Patentlisten.

Deutschland

Anmeldungen.

22g. G. 37 865. Verfahren zur Darstellung zäher, fadenziehender klebriger Massen, insbesondere für die Angelschnurindustrie. — Jenny Hnappel und Dr.-Ing. Otto Volgt, Oberrotweil (Württbg.). — XI. 11.

22h. B. 60 125. Lösungsmittel für Harze. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 2. IX. 12.

29b. K. 42 025. Verfahren zur Darstellung von Gebilden aus Acetylcellulose. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 17. VII. 12.

12e. B. 59 213. Verfahren zur Gewinnung von Imprägniermitteln, insbesondere für Holz. — Th. Bolaten, Cöln-Nippes. 8. VII. 10.

29a. D. 28 337. Verfahren und Vorrichtung zum Durchstoßen und Reinigen des Kapillarrohres von Spinndüsen zur Herstellung künstlicher Seide. — Maurice Denis, Mons, Belg. — 10. II. 12.

38h. M. 41 851. Verfahren zum dauernden Geruchlosmachen von Kork unter Beibehaltung seiner Elastizität. — Anton Milch, Gelsenkirchen-Alstadt. — 19. VI. 11.

39a. M. 45 446. Verfahren zur Herstellung von Druckfarbenplakaten an oder ähnlichen Gegenständen aus Hartpappe oder anderen ähnlichen geeigneten Stoffen. — Friedrich Mitzendorf u. Siegfried Fromm, Berlin. 14. IX. 11.

8a. H. 55 724. Maschine zum Mercerisieren von Baumwollhaus. Paul Hahn, Niederlahnstein a. Rh. — 29. I. 12.

12o. B. 64 830. Verfahren zur Darstellung von Dicellulose. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 16. III. 11.

8n. R. 26 505. Verfahren zur Erzeugung eines wasser- und seifenbeständigen Seidenglanzes auf baumwollenen Textilwaren. — Carl Sempel, Berlin. — 26. X. 12.

8n. R. 36 752. Verfahren zur Erzeugung eines wasser- und seifenbeständigen Seidenglanzes auf baumwollenen Textilwaren. Zus. z. Anm. R. 36 505. — Carl Sempel, Berlin. 14. XI. 12.

29a. B. 19 772. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung der Fasern aus Blättern und blattartigen Gebilden mit derber Außenhaut. — Hubert J. Sanden, Cöln. — 7. XII. 12.

29b. K. 52 388. Verfahren zur Darstellung von Acetylcellulosenlösungen. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 9. X. 12.

29b. S. 37 391. Verfahren zur Herstellung eines innigen Gemenges aus Zellulose und Kupfer für die Herstellung von Zellulosenlösungen. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 11. X. 12.

29b. S. 37 392. Verfahren zur Herstellung oder zum Lösen von Zellulose erzeugenden Kupferoxydammoniaklösung. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 11. X. 12.

Erteilungen.

4k. 261 451. Verfahren zum Lösbarmachen von Glucken bzw. von Glucoselösen oder natürlichen Gemischen aus Stärke und halb- oder ganz aufgeschlossener Stärke oder von Mehlen. — Dr. R. Weiss, Berlin. — 4. III. 10.

4a. 261 279. Verfahren zur Erzeugung haltbarer Metallüberzüge auf biegsamen Stoffen wie Gespinstfasern, Geweben oder Federn. — Robert Kalz, Nürnberg. 22. X. 11.

12a. 261 370. Verdampfer. — Aktiengesellschaft für Vakuum-Verdampfanlagen, Basel. — 17. IX. 11.

12e. 261 115. Vorrichtung zur Entstaubung von Gasen und Dämpfen durch schwingende Drähte. — Gewerkschaft Messel, Adolf Spiegel, Paul Molter, Grube Messel b. Darmstadt. — 24. XI. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw

unter Mitwirkung von Dr Prof Alexander (Berlin), Dr L. H Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr M. Bamberger (Wien), Dr Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr E. Bronnert (Niedermorschweiler i. E.), Dr Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr Arthur Eichengrün (Berlin), Dr H Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr Heinrich (Kiel), Professor Dr Alois Herzog (Sorau), Professor Dr F. W Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H Jentgen (Mülhausen i. E.), Professor Dr A Jungholm (Dr Bl), Regierungsrat Dr O Kausch (Berlin), Dr A. Kiala (Paris), Arthur D Little (Boston Mass.), Professor Dr J Marcusson (Berlin), Professor Dr W Massot (Krefeld), Dr Carl Piest (Hanau), Professor Dr Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr Karl Süvern (Berlin), Dr W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr H Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn N.J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr Richard Escales (München)

1 Juni 1913	[illegible]	3 Jahrgang Nr 11

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Beurteilung des Japankampfers auf Grund der chem. Analyse.

Von Dr H. Schwein Zürich.

Bekanntlich ist der Kampferhandel in Japan seit 13 Jahren Regierungsmonopol. Und weil die den Japanern gehörende Insel Formosa den Hauptproduktionsort der Welt für Kampfer darstellt, so glaubte die japanische Regierung lange Jahre hindurch, der übrigen Welt die Preise diktieren zu können. Damit mußte sie aber schlimme Erfahrungen machen, denn Industrie und Handel im Abendland warfen sich mit aller Energie auf den synthetischen Kampfer und sogleich wußte dieser die japanische Ware aus dem Felde zu schlagen. Das Experiment der japanischen Regierung war vollständig mißlungen, es hatte das Gegenteil erreicht von dem, was sie ursprünglich beabsichtigte. Ungeheure Vorräte häuften sich an, die so begehrten Einkünfte blieben aus und das Monopol mußte mit großen Verlusten arbeiten. Mit seinen hohen Verkaufspreisen hat es die gesamte Technik der Welt zu großer und erfolgreicher Arbeit angespornt; man erreichte das hohe Ziel, die Kampferpreise für immer vom guten oder bösen Willen des Monopolbesitzers unabhängig zu machen. Seither ist eine grosse Verbilligung der Ware eingetreten und es steht zu erwarten, daß von der Zeit der natürliche Kampfer sich die führende Rolle auf dem Weltmarkt wieder zurückerobern wird. Eine Gefahr kann nicht mehr darin liegen, denn die Willkür der Kampferpreisbestimmung hat jetzt endgültig aufgehört. Eine genauere Kenntnis der in Japan produzierten Kampfervarietäten muß nicht nur im Interesse des Abendlandes liegen, sondern kann auch für beide Teile in seinen Folgen nur von Nutzen sein. In Japan kommt das Produkt in vier Qualitäten in den Handel, und zwar als:

I. Raffinierter A-Kampfer,
II. A-Kampfer,
III. Gereinigter B-Kampfer,
IV. B-Kampfer.

Daneben macht sich eine sogenannte BB Marke im Handel bemerkbar; ein fein krystallinisches Produkt, das sich auch in Japan in der Fabrikation des Zelluloids einer großen Verwendung erfreut und dessen Qualität dem A-Kampfer näher liegt als der Varietät III.

Die analytischen Methoden, welche in Japan zur Unterscheidung der verschiedenen Qualitäten angewendet werden, erstrecken sich in der Hauptsache auf folgende Bestimmungen:

1. Schmelzpunkt.

Er erweist sich als ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Erkennung der Reinheit eines Kampfers, denn er schwankt für die verschiedenen Qualitäten von 169° bis 175°. Die Bestimmung des Schmelzpunktes geschieht nach ganz allgemein bekannter Methode.

Von weit geringerem Interesse ist der Siedepunkt des Kampfers, der bei der Destillation des letzteren leicht bestimmt werden kann. Er liegt bei 204° und ist wenig charakteristisch für die verschiedenen Kampfersorten.

Wichtiger ist die Bestimmung von

2. Feuchtigkeit und Rückstand beim Lösen in Petroleumäther.

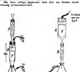
Für die Zelluloidfabrikation kommen nur die bessern Sorten des Kampfers in Betracht. Und da diese in Petroleumäther sich völlig klar lösen sollen, so wird man es für diesen Industrieweg in der Regel an einer einfachen Vorprobe genügen lassen. Diese besteht darin, daß 5—10 g Kampfer in einem sorgfältig getrockneten Glas mit über Chlorcalcium getrocknetem Petroläther kräftig geschüttelt werden. Wenn Wassertröpfchen oder irgend welche Unreinigkeiten sich an den Glaswänden absetzen, so können zur quantitativen Bestimmung dieser Unreinigkeiten folgende Methoden angewendet werden.

a) Volumetrische Bestimmung. Das dazu nötige Volumeter besteht in einem einfachen Glasrohr von 1,3 cm innerem Durchmesser, das unten in eine angeschmolzene Spitze ausläuft und von dort aus nach oben in Zehntelccm eingeteilt ist. Die Gesamtlänge des Apparates beträgt 30 cm, damit die Einteilung bis zu 25 ccm geführt werden kann.

5—10 g Kampfer werden nach genauem Abwägen vorsichtig in das Volumeter eingeführt und das Glas bis zur 25 ccm-Marke mit über $CaCl_2$ getrocknetem Petroläther aufgefüllt. Man notiert sich die Temperatur und schüttelt tüchtig um. Dann läßt man eine halbe Stunde stehen und liest das Volumen des unlöslichen Rückstandes direkt ab. Mit Leichtigkeit berechnet sich daraus der Prozentgehalt an Unlöslichem.

b) Gravimetrische Bestimmung. Diese Methode ist umständlicher als die volumetrische, allein es können Feuchtigkeit und Unlösliches in einer und derselben Operation bestimmt werden.

Die dazu nötige Apparatur läßt sich am besten durch eine Zeichnung veranschaulichen.



I. Apparatenverbindung. II. Apparatenverbindung.

F = Filterpapierzylinder: 2 mm dick, 6 cm lang, 2,5 cm äuß. Durchm.

B = gewöhnliches $CaCl_2$-rohr.

Ausführung:

a) Gefäß A mit dem Filterpapierzylinder wird samt Stopfen getrocknet (?) auf [illegible] und genau abgewogen, ebenso Gefäß B.

b) Mindestens 10 g Kampfer (genau gewogen) werden in den Papierzylinder gebracht und die Apparatenverbindung I hergestellt.

c) Völlig getrockneter Petroläther vom Siedepunkt 40—60° C wird nun oben eingegossen. Durch Oeffnen und Schließen der Klammern K_1 und K_2 kann das Filter nach Belieben gefüllt oder entleert werden.

d) Wenn alles gelöst ist, wird Apparatenverbindung II hergestellt. Mittels einer Saugpumpe läßt man nun trockene getrocknete und bis zu 60° C erwärmter Luft durch den Apparat passieren, und zwar etwa zwei Stunden lang, das heißt bis die Gefäße A und B vom Petroläther ganz befreit sind.

e) Dann werden beide Gefäße A und B wieder gewogen zusammen mit ihren Stopfen.

Die Gesamtzunahme von A und B zeigt die Summe von Wassergehalt und Rückstand an.

f) Gefäß A wird dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Dieser Zuwachs gibt direkt die Menge unlöslicher Substanz an.

Durch eine einfache Subtraktion kann dann der Wassergehalt des Kampfers ermittelt werden.

Wie man sieht, ist diese Methode ziemlich umständlich und jedenfalls nur da etwas empfehlenswert, wo sehr häufig solche Bestimmungen ausgeführt werden müssen. Sonst lohnt sich ja kaum die Anschaffung und der Aufbau des Apparates.

Bedeutend einfacher gestaltet sich jedenfalls die

c) Titrimetrische[1]) Bestimmung, die wohl auch als Ersatzmethode für die vorige in erster Linie in Betracht kommt, wenn es sich um die Bestimmung der Feuchtigkeit eines Kampfers handeln soll.

100 g zu analysierenden Kampfer übergießt man in einem Becherglas z. B. mit 100 ccm einer N/10 NaOH-Lösung. Nach kurzer Zeit filtriert man. Von dem Filtrat werden 50 ccm mit einer genau eingestellten N/10 H_2SO_4-Lösung neutralisiert. Ist der Kampfer wasserfrei, so wird man zur Neutralisation wiederum 50 ccm Säure brauchen. Im anderen Falle wird zur Neutralisation von 50 ccm der zum Waschen des Kampfers benutzten Lauge wegen der stattgefundenen Verdünnung weniger Säure nötig sein, sagen wir einmal 48,7 ccm N/10 H_2SO_4. Daraus kann nun das im Kampfer enthaltene Wasser prozentualisch berechnet werden, und zwar nach folgender Formel

$$\frac{50 \times 100}{48,7} - 100 = 2,67\ \%.$$

[1]) O. Bonwitt, Das Zelluloid, S. 176, Laborsverlag, Berlin 1912.

Für den Kampferraffineur kommen als schädliche Verunreinigungen in erster Linie neben Wasser auch Kampferöle in Betracht, welche beide vor dem Raffinieren entfernt werden müssen, da bei einem Gehalt an Kampferölen gereinigter Kampfer sich fettig anfühlt und Wasser eine milchige Trübung bewirkt. Zur Bestimmung des Gehalts an Kampferölen dient die

3. Reaktion mit H_2SO_4.

Als Reagens dient konz. H_2SO_4 vom sp. G. 1,838 bei 15°. In einem ganz trockenen Reagenzglas läßt man zu 1 g Kampfer rasch 5 ccm der obigen Schwefelsäure auffließen und beobachtet die unter tüchtigem Rühren binnen fünf Minuten sich vollziehende Temperaturerhöhung und die damit Hand in Hand gehende Verfärbung der Lösung. Zwar benützt man in der Praxis einen etwas kunstvoller gebauten Apparat, allein es ist dies wohl mehr um der Aesthetik des chemischen Experimentierens einen Tribut zu zollen, als der Wissenschaft halber. Dieser Apparat besteht aus einem 18 cm langen, 2½ cm weiten Reagenzglas, das mit einem Stopfen verschlossen ist, durch den die Mündung einer Burette für die Schwefelsäure ein Thermometer und ein aus dickem Platindraht bestehender Rührer hineinragen.

Enthält der Kampfer viel Unlösliches, dann werden 5 g Kampfer in Eisessig aufgelöst und zu 10 ccm aufgefüllt. Nach der Filtration wird 1 ccm Filtrat genommen und nach obiger Vorschrift mit 5 ccm H_2SO_4 behandelt.

Um die bei dieser Reaktion auftretenden Farbenschattierungen genau bezeichnen zu können, empfiehlt sich die Verwendung einer Farbenskala, die mit Hilfe einer Zehntelnormal-Jodlösung leicht auf folgende Weise hergestellt werden kann:

$\frac{N}{800}$-lösung: lichtgelb

1 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 80 cc.

$\frac{N}{300}$-lösung: dunkelgelb.

3 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 90 cc.

$\frac{N}{140}$-lösung: lichtbraun.

5 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 71 cc.

$\frac{N}{30}$-lösung: braun.

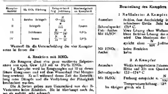
10 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 30 cc.

$\frac{N}{20}$-lösung: dunkelbraun.

10 cc $\frac{N}{10}$-lösung verdünnen auf 20 cc.

In Reagenzgläser von gleicher Weite eingefüllt, geben sie eine gute Farbenskala. Es ist aber dabei zu beachten, daß die Lösungen nicht sehr beständig sind und besonders in der Wärme sich leicht verändern.

Was die Dunkelfärbung der Kampferlösung durch Schwefelsäure betrifft, so rührt sie offenbar von Terpenen, Cineolen, Safrolen, Terpineolen und ähnlichen Verbindungen her, welche alle mechanisch im Kampfer festgehalten werden. Sieht man ab vom spezifischen Charakter der einzelnen Verbindungen und bezeichnet jede von ihnen kurzweg als Kampferöl, so mag die folgende Tabelle, in der ein Schweröl vom sp. G. 0,960 bei 15° zum Maßstab genommen wird, einen Begriff geben von dem Gehalt an Kampferöl, wie er bei den vier Varietäten des Japankampfers vorgefunden zu werden pflegt.



Kampfermaterial	H_2SO_4 Färbung	Entsprechend ... Jodlösung	Maximalgehalt an Kampferöl
I.	farblos lichtgelb	$O-\frac{N}{800}$	—
II	lichtgelb	$\frac{N}{500}$	Spuren
III	lichtbraun	$\frac{N}{300}-\frac{N}{150}$	0,5%
IV	braun	$\frac{N}{30}-\frac{N}{20}$	2,0%

Wertvoll für die Unterscheidung der vier Kampfersorten ist ferner die

4. Reaktion mit HNO_3

Als Reagens dient eine ganz verdünnte Salpetersäure von spez. Gew. 1,03 mit zu 5% HNO_3.

1 g Kampfer wird im Reagensglas mit 10 cc dieser Säure übergossen und auf dem Wasserbad fünf Minuten lang erwärmt. Es soll während dieser Zeit die Entwicklung roter Dämpfe und die Verfärbung der Flüssigkeit beobachtet werden.

Die A-Sorten geben zum Unterschied von den B-Varietäten keine Reaktion. Sie ist überhaupt auch da, wo sie auftritt, sehr schwach.

Von anderer Seite[1]) wurde auch eine

5. Reaktion mit HCl,

zur Prüfung des Kampfers vorgeschlagen. Speziell wurde die Löslichkeit des Kampfers in 38proz. aber ganz konzentrierter HCl vom sp. G. 1,195 für nützlich befunden, wenn es gilt, Unreinigkeiten im Handelskampfer nachzuweisen. Welcher Art diese Unreinigkeiten sind, ist mir leider nicht bekannt. Es mag aber hier besonders hervorgehoben werden, daß nach meiner Erfahrung verschiedene Kampfersorten ein und derselben Varietät mit konzentrischer HCl trübe und farblose Lösungen geben können. Diese Reaktion kommt also für die Beurteilung des Japankampfers nicht in Betracht. Dagegen kann ferner von Wichtigkeit sein: die Bestimmung der Asche (zu ermitteln durch Verbrennen des Kampfers in Platinschalen), der Geruch und die Härte bezw. die Zerreibbarkeit des Kampfers zwischen den Fingern. Die A-Sorten sind sehr hart und zähe, weil sie nach dem Reinigungsprozeß durch Sublimation oder Krystallisation in Benzol durch hohen Druck zu Tafeln und Blöcken komprimiert werden. Die B-Sorten werden einfach mit einer hydraulischen Presse gepreßt, um sie von dem ihnen anhaftenden Oel und Wasser zu trennen. Sie sind daher mehr oder weniger zerreiblich zwischen den Fingern.

Beurteilung des Kampfers

I. Raffinierter A-Kampfer

Aussehen	farblos, fast durchsichtig in Tafeln verschiedener Größe. Sehr hart.
Schmelzpunkt	175° C.
Petr. Aether	klare Lösung ohne Wolken
Mit H_2SO_4	klare farblose Lösung, die am Licht gelb wird. Das Maximum der Färbung entspricht einer $\frac{N}{800}$ Jodlösung.
Mit HNO_3	keine Reaktion
Asche	keine

II. A-Kampfer

Aussehen	Weiße komprimierte Prismen von 118 mm Höhe und 220 mm Quadratseite
Schmelzpunkt	173—174° C
Mit H_2SO_4	Färbung entspricht e. $\frac{N}{500}$ Jodlösung Temperaturerhöhung 13°

Im übrigen gleich wie I.

III. Gereinigter B-Kampfer

Aussehen	Weiße, durchsichtige Massen von zäher Konsistenz und krystallinischer Struktur
Schmelzpunkt	172—174° C
Petr. Aether	klare Lösung
Mit H_2SO_4	lichtbraun, entspr. $\frac{N}{300}-\frac{N}{150}$ Jodlösung Temperaturerhöhung 15°
Mit HNO_3	Kampfer wird lichtgelb gefärbt. Stickoxyde entwickeln sich nur in geringen Spuren.
Asche	0,005% im Maximum.

IV. B-Kampfer

Aussehen	Grauweiße, krystall. Massen
Schmelzpunkt	169—171° C.
Petr. Aether	gewöhnlich Wasserspuren und unlösl. Rückstand. Dieser jedoch nicht höher als 5%
Mit H_2SO_4	braun, entspr. $\frac{N}{30}-\frac{N}{20}$ Jodlösung Temperaturerhöhung 19°
Mit HNO_3	Spuren von braunen Wolken. Die Lösung wird gelb
Asche	0,1%.

Die Nitrozellulose und die Nitrierbäder.

Von L. Clément und C. Rivière[2])

Nachdem Schönbein im Jahre 1845 zum ersten mal nitrierte Baumwolle hergestellt hatte, hoffte man diesen neuen Kunststoff in der Schießtechnik verwenden zu können. Anfänglich scheiterten aber alle derartigen Versuche an der Unbeständigkeit dieses Produkts, die sich durch spontane Zersetzung oder gar durch heftige Explosionen unangenehm bemerkbar machte. Erst 1856 gelang es Abel, die Beständigkeit der Nitrozellulose dadurch wesentlich zu erhöhen, daß er ihr unter geeigneten Bedingungen die Faserstruktur nahm und sie so einem gründlichen Reinigungsprozeß unterziehen konnte.

Aber auch in anderer Hinsicht suchte man sich die Eigenschaften der Nitrozellulosen zunutze zu machen. Vor allem war es die Eigentümlichkeit dieses Produkts, sich in gewissen organischen Lösungsmitteln zu dicklösungen, syrupösen und selbst pastenartigen Flüssigkeiten aufzulösen, die viele auf den Gedanken brachte, die Nitrozellulose zur Herstellung plastischer Massen, transparenter Häutchen und künstlicher Fasern zu verwenden. So ließ sich Parkes im Jahre 1855 sein „Parkesin" patentieren, das eine komplizierte Mischung mit Nitrozellulose als Hauptbestandteil darstellt und das als Kautschukersatz dienen sollte. 1863 gelang den Brüdern Hyatt in New Jersey die Herstellung der auch jetzt noch überaus wichtigen Mischung von Kampfer und Nitrozellulose, der sie den Namen „Zelluloid" gaben

[1]) W. Lenz, Arch. Pharm. 1911, 249, Pag. 286—298.

[2]) Moniteur scientifique III [5] S. 3—10, 1912; bearbeitet von E. Kirchner.

Ferner kam ein Ledereratzstoff „Pergamoid" in den Handel, dessen Hauptbestandteil ebenfalls die Nitrozellulose ist. Endlich gelang es Chardonnet, aus Nitrozellulose Kunstseide zu erzeugen. Kurzum, die Verwendungsmöglichkeiten dieses Kunstprodukts sind sehr zahlreich und man braucht nur an die Fabrikation von Pulver, Kunstseide, von photographischen und kinematographischen Films sowie an die Herstellung von Lacken usw. zu denken, um ein Bild von der Bedeutung zu erhalten, welche die Nitrozellulose für die moderne Technik besitzt. Allerdings hat sie in neuerer Zeit einen starken Rivalen in der Azetatzellulose gefunden, welche die Nitrozellulose voraussichtlich aus einigen Reihen von Fabrikationszweigen verdrängen wird, da sie hinsichtlich der Entflammbarkeit große Vorzüge besitzt.

Die Nitrierung der Zellulose erfolgt durch Eintauchen in ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Zahlreiche Theorien sind aufgestellt worden, um die Wirkung dieser Nitrierbäder zu erklären und Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Bäder und dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulosen zu erhalten. Croß, Bevan und Jenkin nahmen an, daß sich beim Nitrieren ein flüchtiger gemischter Schwefelsäureester bildet, der dann durch Hydrolyse Salpetersäureester liefert. Kullgren meinte, daß die Schwefelsäure die Bildung von Hydraten wie $HNO_3 \cdot 3H_2O$, $HNO_3 \cdot H_2O$ verhindert, die seiner Ansicht nach nicht die Fähigkeit besitzen, Zellulose zu nitrieren. Saposchnikow brachte den Nitrierungsgrad der Zellulose mit dem Dampfdruck der Salpetersäure im Bade in Beziehung, der angenscheinlich von dem Gleichgewicht $H_2SO_4 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ abhängt. Zsigmondy und Müller endlich betrachteten die Zellulose als eine Substanz kolloidaler Natur, welche die Salpetersäure des Nitrierbades in gleicher Weise absorbiert, wie etwa ein kolloidaler Niederschlag die Elemente der Fällungsflüssigkeit aufnimmt.

Heute scheint es außer allem Zweifel, daß die Nitrozellulose als Salpetersäureester der Zellulose anzusprechen ist und daß die Nitrierung demnach eine Esterifizierung, also eine Gleichgewichtsreaktion darstellt. Chemisch zeigt die Nitrozellulose alle Charakteristika der Säureester. Sie wird durch Wasserstoffionen der Säuren und durch die Hydroxylionen der Basen verseift, liefert allerdings dabei nur schlecht definierte Verbindungen, da die zurückgebildete Zellulose der hydrolysierenden Wirkung der Säuren und Basen unterworfen ist. Hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution weiß man noch nichts Bestimmtes. Green und Perkin stellten für den einfachsten Zellulosekern folgende Konstitutionsformel auf

```
  OH         OH
  |          |
  CH — CH — CH
  |      \O    \O
  CH — CH — CH2
  |
  OH
```

Die in der Natur vorkommenden Zellulosen sind nach diesen Autoren durch Kondensation von n dieser einfachsten Kerne gebildet, und zwar wechselt die Größe von n mit der Zellulosenart. Danach würde die einfachste Formel einer nitrierten Zellulose folgendermaßen aussehen:

```
  ONO2       OH
  |          |
  CH — CH — CH
  |      \O    \O
  CH — CH — CH2
  |
  ONO2
```

Unter Berücksichtigung des geringsten Stickstoffgehaltes, den man nach einer Nitrierung in einer Zellulose fixiert findet, würde sich dann für n wenigstens die Zahl 12 ergeben.

Wie wir gesehen haben, haben wir es also bei der Nitrierung mit einer Gleichgewichtsreaktion zu tun und das Nitriergemisch wirkt auf die Zellulose esterifizierend. Die Komponenten eines Nitrierbades sind eine elektrolytisch dissoziierte Schwefel- und Salpetersäure, Wasser und Zellulose. Während der Esterifizierung findet hierin nach folgender Gleichung eine Bildung von Wasser statt

$$\underset{\text{Zellulose}}{C(OH)_p} + p\,NO_2OH = H_2O + \underset{\text{Nitrozellulose}}{C(ONO_2)_p}$$

Durch die Bildung von Wasser vermindert sich die anfänglich große Reaktionsgeschwindigkeit und wird schließlich gleich Null, da mit der Nitrierung gleichzeitig die umgekehrte Reaktion, die Verseifung verläuft. Auf diese Weise gelangt man also zu einem Gleichgewicht, das von folgenden Faktoren abhängt:

1. Von der Menge des gebildeten Wassers,
2. Von den Wasserstoffionen der Schwefel- und Salpetersäure, die auf den Salpetersäureester verseifend wirken.

Es erscheint demnach interessant, über den Unterschied des Wassergehalts eines Nitrierbades vor und nach dem Gebrauch Betrachtungen anzustellen, da durch die Vermehrung des Wassergehaltes die Reaktion zum Stillstand kommt und damit das Gleichgewicht zwischen den auf der Zellulose fixierten NO_2-Gruppen und den im Bade vorhandenen (der Nitrationsmodel) erreicht wird. Hinsichtlich der elektrolytischen Dissoziation scheint die Schwefelsäure in den Bädern den Dissoziationsgrad der Salpetersäure zu beeinflussen, da die Nitrierung bei Abwesenheit von Schwefelsäure viel eher zum Stillstand kommt als bei Anwesenheit derselben. Wäre die physikalische Chemie genügend weit fortgeschritten, daß sie eine mathematische Berechnung des Dissoziationsgrades einer Nitriergemisches gestattete, so könnte man die Nitrierfähigkeit eines Bades leicht vorher bestimmen. Im folgenden wollen wir uns nun über die einfachen mathematischen Beziehungen klar werden, die den chemischen Vorgang der Nitrierung beherrschen.

Die Zusammensetzung eines ungebrauchten, neuen Bades läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$x\,\%\ H_2SO_4,\quad y\,\%\ HNO_3 \text{ und } z\,\%\ H_2O \text{ und demnach}$$
$$x + y + z = 100.$$

Bezeichnet man ferner mit B das Gewicht des neuen Bades, das mit der Zellulose zusammengebracht das Gewicht A einer Nitrozellulose vom Stickstoffgehalt $n\,\%$ liefert, und mit B' das Gewicht des verbrauchten Bades, das die Zusammensetzung

$$x'\,\%\ H_2SO_4,\quad y'\,\%\ HNO_3 \text{ und } z'\,\%\ H_2O$$
$$x' + y' + z' = 100$$

besitzt, so ergibt sich für das chemische Gleichgewicht der Nitrierung folgendes Bild:

$$\underbrace{H_2O + H_2SO_4 + HNO_3 + pk(NO_2OH)}_{\text{Gewicht des neuen Bades B}} + \underbrace{kC(OH)_p}_{\text{Zellulose}} \rightleftarrows \underbrace{H_2O + H_2SO_4 + HNO_3 + pk(H_2O)}_{\text{Gewicht des gebrauchten Bades B'}} + \underbrace{kC(ONO_2)_p}_{\text{Nitrozellulose}}$$

Es ist dann leicht einzusehen, daß bei zahlenmäßiger Berechnung des Gleichgewichts

$$B - B' = 45\,p\,k \text{ wird.}$$

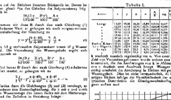
Die Differenz im Wassergehalt des neuen und des alten Bades ist dann

$$\frac{B'z'}{100} - \frac{Bz}{100} = 18\,p\,k.$$

Eliminiert man aus den beiden Gleichungen pk, so erhält man

$$B' = B\left(\frac{z + 40}{z' + 40}\right) \qquad (1)$$

Ferner ist augenscheinlich, daß die Differenz des neuen und der alten Bades an Stickstoff gleich der Menge



des auf der Zellulose fixierten Stickstoffs ist. Dieser ist aber gleich $^{14}/_{63}$ des Gehaltes der Salpetersäure; folglich ist

$$\frac{14}{63}\left(\frac{B\,y}{100}-\frac{B'\,y'}{100}\right)=\frac{A\,n}{100}.$$

Ersetzen wir dann B durch den nach Gleichung (1) erhaltenen Wert, so gelangen wir nach vorgenommener Vereinfachung der Gleichung zu

$$y-y'\frac{z+40}{z'+40}=\frac{9}{2}\,\frac{A}{B}\,n \qquad (2)$$

Für 63 g verbrauchte Salpetersäure treten 18 g Wasser auf. Die Vermehrung des Wassergehalts ergibt sich demnach zu

$$\frac{18}{63}\left(\frac{B\,y}{100}-\frac{B\,y'}{100}\right)=\frac{B'\,z'}{100}-\frac{B\,z}{100}.$$

Wird ferner B' durch den nach Gleichung (1) erhaltenen Wert ersetzt, so gelangen wir zu

$$\frac{2}{7}\left(y-y'\frac{z+40}{z'+40}\right)=\frac{z+40}{z'+40}\,z'-z. \qquad (3)$$

Werden dann die Gleichungen (2) und (3) vereinigt, so erscheint eine Zustandsgleichung, die z mit z' und somit die Wassermenge des neuen Bades mit dem Nitrierungsgrad der Zellulose in Beziehung bringt:

$$z=\frac{140\,z'-\frac{9}{2}\,\frac{A}{B}\,n\,z'-180\,\frac{A}{B}\,n}{\frac{9}{2}\,\frac{A}{B}\,n} \qquad (4)$$

Die Differenz $z'-z$ ist durch den Nitrationsmodul bestimmt. Im folgenden wären nun die Schlüsse aus diesen Formeln zu ziehen.

Wird die Nitrierung allerdings in Apparaten vorgenommen, wie sie in der Industrie üblich sind, so treten Störungen auf, die bei den vorhergehenden Berechnungen nicht berücksichtigt worden sind. Während der Nitrierung entweichen nämlich die Bäder und verarmen andererseits an Salpetersäure durch Verdunstung. Dies verursacht einen vorzeitigen Stillstand der Nitrierung, so daß das für die vorliegende Mischung berechnete Gleichgewicht nicht erreicht wird. Aus diesem Grunde unterscheidet man einen theoretischen Wert für z und einen praktischen.

Das Gesetz des Moduls

Hat die Zellulose das Maximum der Nitrierung erreicht, so ist eine Wassermenge n im Bade erschienen. Es scheint demnach sicher, daß der Modul in enger Beziehung zum Nitrationsgrade steht. Welche Form hat nun dieses Gesetz?

Zum Zwecke der Klarstellung dieser Frage seien im folgenden einige Versuchsergebnisse von Lunge, Lea Vignon und Bert und Kitye gegeben, bei denen die x, y, z, $\frac{A}{B}$ und n entsprechenden Werte angegeben sind. In der Endformel wurden die Buchstaben durch die entsprechenden Werte ersetzt und der theoretische Wert für n (n_a) berechnet. Ferner wurden alle diese Werte für n_a auf einen gemeinsamen Wert $\frac{A}{B}=0{,}010$ zurückgeführt, damit vergleichbare Werte erhalten wurden und ein Gesetz abgeleitet werden konnte.

Dies ergibt

$$k=z_{0,010}=\frac{z\times 0{,}010}{\frac{A}{B}}$$

Tabelle I.

Autor	x	y	n	z	$\frac{A}{B}$	n_a	$k=z_{0,010}=\frac{z\times 0,010}{A/B}$
Lunge	13,38	95,31	11,34	13,89	0,0111	0,417	0,231
"	14,03	44,55	14,72	12,76	0,0109	0,393	0,235
"	10,14	13,21	16,61	12,31	0,0105	0,371	0,231
"	39,95	12,13	18,0	11,09	0,0110	0,344	0,231
"	18,66	10,0	21,82	[illegible]	0,010	0,137	0,217
"	38,45	11,31	20,76	10,93	0,0113	0,236	0,213
"	54,85	14,0	20,51	10,50	0,0114	0,390	0,208
Bert u. Kitye	55,01	10,01	19,85	10,7	0,0100	0,398	0,207
Lea Vignon	38,95	12,15	16,9	10,51	0,01	0,238	0,203
Lunge	5,70	40,3	22,5	9,76	0,0110	0,264	0,196
"	33,72	29,78	23,6	9,81	0,0143	0,272	0,190

k wechselt zunächst regelmäßig mit n. Von einer großen Zahl von Versuchsergebnissen wurde sodann eine Kurve konstruiert, die die Änderungen von k in Abhängigkeit von n deutlich zum Ausdruck bringt. Weniger regelmäßig erscheint die Aenderung in Bädern mit geringem Wassergehalt. Dies ist nicht verwunderlich, da in derartigen Bädern infolge der Verschiedenheit der elektrolytischen Dissoziation die Gleichgewichtsbedingungen ganz andere sind.

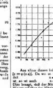


Fig. 1

Aus allem diesem folgt: k ist eine Funktion von n [$z=\varphi(n\,a)$]. Da wir in Gleichung (4) gefunden haben, daß $z=\varphi(n\,a)$ ist, so ist auch $z=F(n)$.
Dies besagt, daß der Nitrierungsgrad eine Funktion des Wassergehaltes des Nitrierbades ist. Demnach kann man alle Elemente eines Nitrierbades im voraus berechnen.

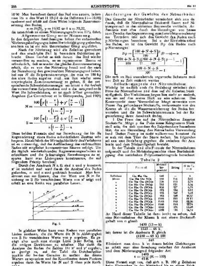
Beispiel

Das Verhältnis $\frac{A}{B}$ ist eine allgemein konstante Zahl, die ein für allemal angenommen wird. Sie beträgt etwa 0,010 für Fabriken, die die Zellulose für Zelluloid nitrieren. Dem entspricht etwa 1 kg Papier für 150 kg Säuregemisch. Wir wollen nun einen Nitrationsgrad $n=11$ erzielen, wie er für Zelluloidestrazellulose erforderlich ist. Der k entsprechende Wert auf der Kurve ist 0,217. Ersetzen wir denn alle Buchstaben der Formel durch ihre Werte, so erhalten wir

$$z=\frac{140\times 0{,}217-4{,}5\times 0{,}010\times 0{,}217\times 11-180\times 0{,}01\times 11}{4{,}5\times 0{,}01\times 11}=21{,}1$$

Das Verhältnis $\frac{x}{y}$ wird im allgemeinen gleich 3 gewählt.

Die berechnete Zusammensetzung des Bades würde demnach: $x=59{,}16$, $y=19{,}72$ und $z=21{,}12$ sein. Ein derartiges Bad gibt nun aber einen etwas geringeren Stickstoffgehalt, der der Verwässerung des Bades im Verlaufe der Nitrierung entspricht, nämlich $n=10{,}85$,



10,90. Man berechnet darauf das Bad von neuem, indem man für n den Wert 11,15 (11 + die Differenz 11—10,85) einsetzt und erhält auf diese Weise folgende Zusammensetzung des Bades:

$$n = 59{,}76,\quad y = 19{,}92 \text{ und } x = 20{,}32,$$

die tatsächlich zu einem Nitrierungsgrade von 11½ führt.

Allgemeiner Gang einer Nitrierung

In den folgenden Ausführungen haben die industriellen Nitrierungsbedingungen keine Berücksichtigung gefunden, sondern es ist ein rein theoretischer Gang angeführt.

Nach der Nitrierung wird die Zellulose getrocknet und das erschöpfte Bad in besondere Behälter gebracht. Dann handelt es sich darum, das Bad wieder verwendbar zu machen, es zu regenerieren. Hierzu ist erforderlich, daß es wieder die gleiche Zusammensetzung erhält, die es vor der Nitrierung besaß und die nach der Berechnung den gewünschten Nitrierungsgrad liefert. Sei nun N die Salpetersäuremenge, die man zu 100 kg des alten Bades zugeben muß, um ihm wieder seine ursprüngliche Zusammensetzung zu geben, S die entsprechende Schwefelsäuremenge, sei ferner e der Gehalt der verwandten Salpetersäure und s der entsprechende Wert für Schwefelsäure, so ist nach früher gemachten Angaben (Le Caoutchouc et la Guttapercha, Juni 1909)

$$N = \frac{100\left[y\left(1-\frac{x'}{e}\right)+y'\left(\frac{x}{e}-1\right)\right]}{e\left(1-\frac{x}{s}\right)-y}$$

$$S = \frac{100\left[x\left(1-\frac{y'}{n}\right)+x'\left(\frac{y}{e}-1\right)\right]}{s\left(1-\frac{y}{n}\right)-x}$$

Diese beiden Formeln sind zur Berechnung der für die Regenerierung eines Bades erforderlichen Zusätze sehr bequem. Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist es notwendig, daß die Auffrischung des verbrauchten Bades mit möglichst konzentrierten Säuren erfolgt. Um die täglich wiederkehrenden Regenerierungsarbeiten zu erleichtern und die jedesmaligen Berechnungen zu ersparen, kann man Linienpaare konstruieren, die auf folgendem Prinzip beruhen.

Durch den Ausdruck N z. B. sind x und y konstant, x' ist variabel und wird durch die Analyse des Bades gefunden, e und s sind praktisch konstant. Man konstruiert nun ein System, das den Wert von N in Beziehung zu S für verschiedene Werte von x' zeigt und erhält so eine Reihe von parallelen Linien.

Fig. 2.

In gleicher Weise kann man Reihen von parallelen Linien zeichnen, die die Werte für N in Abhängigkeit von S für verschiedene Werte von y' ergeben. Es genügt aber auch eine einzige Linie jeder Reihe, um die nötigen Direktionen zu erhalten. Hat dann die Analyse des Bades die Zahlen für x' und y' ergeben, so genügt es, auf der Tafel die Durchschnittspunkte der beiden Geraden zu suchen, die diesen Werten entsprechen, und die Koordinaten dieses Punktes ergeben dann die Werte für N und S ohne jede Rechnung.

Aenderungen der Gewichte der Nitrierbäder

Das Gewicht der Nitrierbäder vermindert sich nun dadurch, daß die Nitrozellulose Stickstoff fixiert und Nitriergemisch in der nitrierten Baumwolle verbleibt. Andererseits tritt aber durch das Hinzufügen von Säuren zum Zwecke der Regenerierung eine Gewichtsvermehrung ein. Trotzdem läßt sich das Gewicht des Bades nach p Nitrierungen berechnen. Sei a der Gewichtsverlust des Bades, so ist das Gewicht Bp des Bades nach p Nitrierungen

$$Bp = \left[\frac{100+N+S}{100}\right]^{p}(B-a) - a\left[\frac{\frac{100+N+S}{100}\left(\left[\frac{100+N+S}{100}\right]^{p-1}-1\right)}{\frac{100+N+S}{100}-1}\right]$$

Die sich im Bad anreichernde organische Substanz muß von Zeit zu Zeit entfernt werden.

Selbstkostenpreis der Nitrozellulose

Wichtig ist endlich noch die Beziehung zwischen dem Preis der Nitrozellulose und dem auf ihr fixierten Stickstoffgehalt. Die Verhältnisse liegen hier nicht so einfach, wie es auf den ersten Blick zu sein scheint. Der Kostenpunkt einer Nitrozellulose hängt einerseits vom Preise des gebundenen Stickstoffs, andererseits von den Kosten ab, die die Wasseranreicherung des Bades hervorrufen und die im Schwefelsäurezusatz bei der Regenerierung ihren Ausdruck finden.

1. Der Preis des auf der Nitrozellulose fixierten Stickstoffs. Möge p der Preis eines Kilogrammes Stickstoff sein, der sich aus der Salpetersäure berechnen läßt, die zur Herstellung des Nitrierbades Verwendung fand. Dieser Preis p ist nicht vollkommen konstant, da er sich mit dem Titer der Säure ändert. Im folgenden sei nun eine Beziehung gegeben, die zwischen der Ausbeute und dem Stickstoffgehalt besteht.

In der Tabelle sind alle Formeln der Nitrozellulosen aufgestellt und die Molekulargewichte ohne Berücksichtigung des natürlichen Polymerisationsgrads berechnet.

Tabelle 2

	Formel	Molekulargewicht	Ertrag	N in % = n
Zellulose	$C_{24}H_{40}O_{20}$	648	—	0
Mono	$C_{24}H_{39}O_{19}(NO_3)$	693	106	2,02
„	$C_{24}H_{38}O_{18}(NO_3)_2$	738	113	3,79
„	$C_{24}H_{37}O_{17}(NO_3)_3$	783	120	5,36
„	$C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$	828	127	6,75
„	$C_{24}H_{35}O_{15}(NO_3)_5$	873	134	8,01
„	$C_{24}H_{34}O_{14}(NO_3)_6$	918	141	9,15
„	$C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_7$	963	148	10,17
„	$C_{24}H_{32}O_{12}(NO_3)_8$	1008	155	11,11
„	$C_{24}H_{31}O_{11}(NO_3)_9$	1053	162	11,96
„	$C_{24}H_{30}O_{10}(NO_3)_{10}$	1098	169	12,74
„	$C_{24}H_{29}O_{9}(NO_3)_{11}$	1143	176	13,45
„	$C_{24}H_{28}O_{8}(NO_3)_{12}$	1188	183	14,14

An Hand dieser Tabelle ist dann leicht zu sehen, daß eine Nitrozellulose der Klasse k mit einem Stickstoffgehalt von n gleich

$$\frac{1400\,(13-k)}{1233-45\,k}$$

ist; ferner ist die Ausbeute R gleich

$$\frac{(1200-45\,k)\,100}{648}$$

Eliminiert man dann k in diesen beiden Gleichungen, so erhält man eine Beziehung zwischen der Ausbeute und dem Nitrierungsgrad folgender Art

$$n = \frac{1400}{45\,R}\,(R-100)$$

Diese Formel sagt uns, daß sich z. B. 100 g Zellulose beim Eintauchen in das Nitrierbad bis zu einem Stick

stoffgehalt von n⁰/₀ annimmt und dann die Ausbeute R in Grammen haben.

Die Menge des Stickstoffs, die in der Nitrozellulose vom Gewicht R enthalten ist, ist

$$\frac{e\,R}{100}$$

und ihr Preis

$$\frac{e\,R\,p}{100}$$

Die Menge Stickstoff, die auf 100 g Zellulose fixiert ist, kostet demnach

$$\frac{e\,R\,p}{100}$$

Nennen wir diesen Preis P und ersetzen wir ihn durch seinen Wert in Abhängigkeit von n, so wird

$$P = \frac{1400\,e\,p}{1400 - 45\,n}$$

das heißt, der Preis ist eine Funktion zweiten Grades des Nitrierungsgrades, er vergrößert sich mit Stickstoffgehalt, ist ihm aber nicht proportional.

2. Folgen der Wasseranreicherung. Durch das Nitrieren reichert sich im Bade Wasser an und der Stickstoffgehalt sinkt. Bei der Regenerierung des Bades muß man die Salpetersäure und Schwefelsäure zufügen. Erstere kompensiert den Verlust des Bades an Stickstoff, letztere vermindert den Wassergehalt. Demnach wären $x - x' = n$ die Größen, die auszugleichen ist. Aus Tabelle I ist dann leicht ersichtlich, daß sich n mit dem Nitrierungsgrad vergrößert. Die Kosten, die durch die Wasseranreicherung entstehen, sind folglich höhere bei Nitrozellulosen mit hohem Stickstoffgehalt.

Es ergibt sich also, daß trotz der größeren Ausbeute eine Nitrozellulose um so mehr kostet, je stärker sie nitriert ist. Außerdem ist bei Bädern für starke Nitrierung der Verlust durch Verdampfung beträchtlich.

Ballon- und Aeroplanstoffe.

(Schluß.)

Von Gerhard Hübener.

V. Vulkanisation. Durch die Behandlung einer Schwefel enthaltenden Gummimischung bei höheren Temperaturen, eventuell unter Druck, oder durch Behandeln einer ungeschwefelten Mischung mit Schwefelchlorür bei gewöhnlicher Temperatur erhält erst der Kautschuk seine für die Gummiindustrie so wertvollen spezifischen Eigenschaften in erhöhtem Maße, indem sich der Kautschuk chemisch mit dem Schwefel resp. Schwefelchlorür verbindet und außerdem noch Schwefel absorbiert. Diese Schwefelungsprozesse, allgemein Vulkanisation genannt, bilden demnach den wichtigsten Punkt in der Kautschukindustrie. Die am meisten bei Ballonstoffen angewandten Methoden ist die Warmvulkanisation und zwar entweder mit Dampf, oder im Doppelwandkessel mit heißer trockener Luft unter Druck. Letztere Vulkanisationsmethode findet hauptsächlich Verwendung bei Stoffen, die mit dampfempfindlichen Farben gefärbt sind, oder bei Geweben, die selbst keinen Dampf vertragen können, z. B. Leinengewebe oder Seide.

Die bis zur Vulkanisation fertigen Ballonstoffe werden auf einen hohlen und an beiden Enden offenen Eisenzylinder von ca. 1 m Durchmesser aufgewickelt. Der Eisenzylinder ist vorher mit mehreren Lagen dicker Stoffe überzogen, die einseitig aber kräftig gummiert und mit der Gummiseite nach außen vorvulkanisiert sind. Der Zweck dieser Stoffe ist der, einmal die Ballonstoffe besser gegen den Dampf abbinden zu können und um Eindringen des Dampfes bei dem eventuellen Undichtwerden der Nieten und Nähte des Eisenzylinders zu verhüten, das andere mal um eine Uebervulkanisation der unteren Ballonstofflagen möglichst zu verhindern. Die Ballonstoffe werden in der Weise aufgewickelt, daß man immer zwei Stücke Gewebe auf Gewebe und Gummi auf Gummi zusammen aufwickelt. Die Gummischichten sind vorher gut eingepudert. Bei chromgelbgefärbten Stoffen muß man ebenso Gelb auf Gelb wickeln, selbst dann wenn dieser Ballonstoff nur eine Zwischengummilage hat. Die chromgelbgefärbten Stoffe behalten dann eine bedeutend schönere und leuchtendere Farbe, wie wenn ihre äußere gelbe Oberfläche in direkter Berührung mit der zu vulkanisierenden Gummischicht ist. Ob die Farbe der mit Gummi kontrahierten Seite des Gewebes leidet, spielt keine Rolle, aber die andere Seite, die spätere Außenseite des Ballons, muß gleichmäßig und schön gelb gefärbt sein. Einzelne einseitig gummierte Gewebe oder einzelne Stoffbahnen, die eine Innen- oder Außengummierung haben, werden in der Mitte einmal so übereinandergeschlagen, daß die gummierte und stark eingepuderte Seite aufeinanderfällt und die beiden Stoffseiten außen liegen. Dann wickelt man den Stoff unter starkem Bremsen glatt und ohne Falten auf. Durch das Aufeinanderliegen der gummierten Seite wird die Gummioberfläche glatt und da gleichzeitig beim Aufwickeln Gewebe auf Gewebe fällt, so hat dieses, und bei gefärbten Stoffen auch die Farbe, durch die Dünste der Vulkanisation weniger zu leiden. Eine Falte, welche durch das Umschlagen in der Mitte des Stückes entsteht, läßt sich leider nicht vermeiden. Sind die Stoffe glatt, ohne Falten und straff auf den Zylinder gebracht, so werden hierauf doppel- oder einseitig stark gummierte Stoffe in mehreren Lagen darübergewickelt, um das Benetzen der Ballonstoffe durch den Dampf zu verhüten. Die Breite dieser Schutzdecke muß bedeutend größer sein als die der Stoffe, weil man an den beiden Seiten mit Stricken fest abbindet, um den aufgewickelten Ballonstoff auch vor seitlichen Eindringen des Dampfes zu schützen. Beim Vulkanisieren im Doppelwandkessel mit heißer Druckluft kann man die gummierte Schutzdecke weglassen und den Stoff einfach durch Ueberrollen einiger gewöhnlicher Stoffstreifen vor dem eigenmächtigen Abrollen schützen. Bei chromgelben Stoffen, die je in Heißluft vulkanisiert werden müssen, ist es ratsam, auch diese Schutzdecke beizubehalten, da jede Spur von Feuchtigkeit bei der Vulkanisation zersetzend auf das Chromblei einwirkt. Der auf den Zylinder, wie beschrieben, aufgewickelte und bandagierte Stoff wird auf einem Wagen in den Kessel eingefahren und der Kessel geschlossen. Zweckmäßig ist es, dem Eisenzylinder während der Vulkanisation eine langsam drehende Bewegung zu geben, da durch dieselbe ein möglichster Ausgleich der Temperatur, die in einem derartig großen Kessel niemals ganz gleichmäßig verteilt ist, erzielt wird. Die Vulkanisationsdauer richtet sich ganz nach der Stärke des Gewebes und nach der Dicke der Gummiauflage, sowie nach der Länge der Stücke, d. h. nach der Zahl der aufgewickelten Lagen. Bei der Vulkanisation im direkten Dampf wird man 50 Minuten bis 1½ Stunden geben können und darf dabei eine Temperatur von 133° nicht überschritten werden. Bei der Vulkanisation im Doppelwandkessel mit heißer Druckluft liegen die Vulkanisationszeiten zwischen einer Stunde und 2½ Stunden und die Temperatur soll 129° bis 130° nicht übersteigen. Der Luftdruck kann 4—5 Atm. betragen. Nach beendeter Vulkanisation wird der Zylinder aus dem

Kessel herausgezogen und so lange stehen gelassen, bis der Stoff sich abgekühlt hat, da man sonst leicht Falten in den noch warmen Stoff erhält. Stoffe mit Innen- oder Außengummierung werden auf ihrer gummierten Seite nochmals mit feinem Paraffintalkum gepudert und dann auf beiden Seiten, nach auf das Gewebe zu, gut abgebürstet. Diese allgemein übliche Heißluftvulkanisation in doppelwandigen Kesseln mit der Trommel ist aber nicht gerade vorteilhaft, da die in erheblicher Dicke aufgewickelten Stoffe einen außerordentlich schlechten Wärmeleiter bilden. Wird daher schnell, also bei hoher Temperatur vulkanisiert, so werden die untersten Schichten, die sich auf der Eisentrommel befinden und die äußeren Lagen des Stoffes vulkanisiert sein, ehe die Reaktion im Inneren begonnen hat, oder übervulkanisiert sein, wenn die inneren Schichten gerade erst gut sind, da, sobald der Druckausgleich in den inneren Lagen des Stoffes erfolgt ist, auch alle Zirkulation der heißen Luft aufhört. Um das zu vermeiden müßte man, wie dies in Amerika angewendet wird, zwischen den Stoff eine Zinnfolie in ebensolcher Länge mitlaufen lassen, damit der Temperaturausgleich stattfinden kann und die gleichmäßige Vulkanisation der ganzen Stofflänge mit allen Umwickelungslagen dadurch selbstverständlich wird. Selbst wenn man in den Heißluftkessel auch stark erhitzte Luft eindrücken wollte, so wäre wenig erreicht, da der Stoff ja einen schlechten Wärmeleiter bildet und der Druckausgleich, wie schon erwähnt, alles aufhebt. Es ist deshalb erforderlich, mit dieser Einrichtung bei

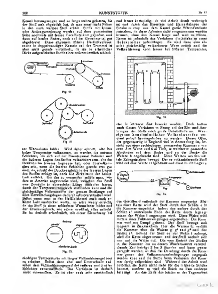


Fig. 20

Fig. 21

Fig. 22.

niedrigen Temperaturen mit langer Vulkanisierungsdauer zu arbeiten. Selbst dann aber sind Unterschiede zwischen dem Vulkanisierungsgrad der äußeren und inneren Schichten unvermeidlich. Das Verfahren ist deshalb nicht einwandfrei. Es ist aber auch sehr umständlich und ferner kostspielig, da viel Arbeit damit verknüpft ist und durch das Einsetzen und Herausbringen der Stücke usw. resp. aus dem Kessel große Wärmeverluste entstehen, da diese Arbeiten nicht vorgenommen werden können, ohne den Kessel lange und weit zu öffnen. Besser ist jedenfalls das Verfahren die Stücke in einer Heizkammer aufzuhängen. Es wird dann eine absolut gleichmäßig vulkanisierte Ware erzielt und die Vulkanisierung kann ferner bei höherer Temperatur,

Fig. 23.

also in kürzerer Zeit bewirkt werden. Doch haften auch diesem Verfahren in Bezug auf das Ein- und Ausbringen des Stoffs noch große Uebelstände an. Weniger dieser kontinuierlicher Vulkanisierofen verdient jedoch hervorgehoben zu werden. Dieser Ofen, der gegenwärtig in England viel in Anwendung ist, besteht aus einer rechteckigen gemauerten Kammer e von etwa 3 m Weite und 5 m Tiefe, in welcher in passenden Abständen auf dem Boden und an der Decke die Walzen b angebracht sind. Diese Walzen werden mittels Zahngetrieben bewegt. Der zu vulkanisierende Stoff wird auf eine Walze aufgewickelt und diese in die Lager a

Fig. 24.

des Gestelles d außerhalb der Kammer eingesetzt. Mittels einer Kette wird der Stoff durch den Schlitz e in die Kammer eingeführt. Indem das andere durch den Schlitz e¹ austretende Ende der Kette durch den gegenüberliegenden der Walze l angezogen wird. Diese Walze wird mittels eines Friktionsvorgeleges angetrieben. Die Kammer wird mit Dampf geheizt. Der Stoff bewegt sich langsam in Zickzackform über die Walzen b, verläßt die Kammer über die Walzen g, g^1 und g^2 und den Schlitz e¹. Sobald der Stoff an der Walze l anlangt, wird die Kette abgenommen und der Stoff wickelt sich nun auf die Walze auf. Die vom Eintritt des Stoffes in die Kammer bis zu dessen Wiederaustritt verstreichende Zeit beträgt 2 bis 3 Stunden und kann genau geregelt werden, so daß der Durchzug durch die Kammer genau den Vulkanisationsbedingungen angepaßt werden kann und die Stoffe beim Verlassen der Kammer fertig vulkanisiert sind. Während der Arbeit wird natürlich die Kette nicht mehr für die folgenden Stücke benutzt, sondern es wird ein Stück an dem anderen befestigt. An das Ende des letzten in der Tagesarbeit



durchgehenden Stoffes wird wieder die Kette angehängt und dadurch der Ofen wieder zu sofortiger Arbeitsaufnahme am folgenden Tage vorbereitet. Die Temperatur des Ofens wird natürlich durch Thermometer, die an verschiedenen Stellen eingesetzt sind, genau kontrolliert.

Für ganz feine Stoffe werden vorzugsweise die **Kaltvulkanisationsmethoden** verwendet. Hiervon ist zunächst die **Vulkanisation mit einer Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff** zu nennen. Man findet vielfach die Ansicht verbreitet, daß die auf kaltem Wege nach dieser Methode vulkanisierten Waren von geringerer Haltbarkeit sind. Diese Ansicht trifft jedoch nicht generell zu, wenn auch die Ware, die bei der Heißvulkanisation bei gleicher Zusammensetzung ein tadelloses Fabrikat ergeben hat, bei Anwendung der Kaltvulkanisation oft nicht befriedigende Resultate hervorbrachte. Der Grund dieser negativen Erfolge ist jedoch nicht in der Methode, sondern z. B. in Mischungen mit Ingredienzien, die sich nicht mit Chlorschwefel vertragen, zu suchen. Der wichtigste Punkt, der bei der Vulkanisation berücksichtigt werden muß, ist die bedeutende Reaktionsfähigkeit des Chlorschwefels mit anderen Körpern als Gummi. Zinkoxyd oder Kalkhydrat enthaltende Mischungen sind einfach bei der Vulkanisation mit Chlorschwefel zu verwerfen, da solche schlechte Resultate liefern müssen. Die bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Kautschuk stattfindende Reaktion verläuft selbst bei relativ großen Mengen von Chlorschwefel durchaus quantitativ. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Addition von Chlorschwefel an den Kautschuk vollzieht, ist aber von dem Verdünnungsgrade, in welchem derselbe zur Anwendung gelangt, bedingt, d. h. sie wird um so mehr abgeschwächt, je größer die Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff ist. Als Lösungsmittel hat sich Schwefelkohlenstoff am besten bewährt, da sein Siedepunkt konstant ist und nicht zu hoch, etwa 100° C., aber auch nicht zu niedrig liegt, ferner ist er ein gutes Quellungsmittel für Kautschuk, so daß er schneller in den Gummi eindringt, als das Schwefelchlorür von der äußeren Gummischicht gebunden ist, so daß eine gleichmäßige Durchvulkanisierung der ganzen Gummischicht erreicht wird. Wenn jedoch das Lösungsmittel einen zu niedrigen Siedepunkt hat, so kann ein Eindringen in die Gummischicht nur wenig stattfinden, außerdem wird die Konzentration schnell zunehmen und die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlorschwefel und Gummi sehr gesteigert, eine homogene Durchvulkanisation ist also nicht zu erwarten. Ein schnell verdampfendes Lösungsmittel bringt eine Wärmeentziehung auf der Oberfläche, von der es verdampft, eine mehr oder weniger erhebliche Temperaturerniedrigung hervor, die bei Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine Taubildung auf der Gummioberfläche führt und eine Zersetzung des Chlorschwefels hervorruft, wodurch wieder auf dem Gummi übelriechende Produkte entstehen, die sich nachher schwer beseitigen lassen. Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel kommen nicht in Frage, da Benzin nicht konstant siedet und nicht schnell genug in die Gummischicht eindringt. Benzol wäre nur in reinster Form verwendbar und in dieser wie auch der Tetrachlorkohlenstoff zu teuer. Man achte darauf, daß Schwefelkohlen

Fig. 25. Fabrikation von Hüten für Luftballons (Franz Clouth, Köln-Nippes).

Fig. 26. Fabrikation von Körben, Netzen usw. für Luftballons (Franz Clouth, Köln-Nippes).

stoff und Chlorschwefel vollständig trocken sind, da Wasser den Chlorschwefel zersetzt, indem hauptsächlich Salzsäure und Schwefel gebildet werden. Die Kaltvulkanisation mit Chlorschwefellösung erfordert folgende Einrichtung: In einem langen schmalen mit Bleiblech ausgeschlagenen Holztroge dreht sich leicht eine um Rollen laufende rund gelagerte Walze, deren Durchmesser so bemessen ist, daß sie über den Rand des Troges hinausragt. Der Trog wird kurz vor dem Vulkanisieren mit der Schwefelkohlenstoff-Schwefelchlorürlösung, die aus 1—2½ Teilen Schwefelchlorür und 100 Teilen Schwefelkohlenstoff besteht, gefüllt und der Stoff glattet dann straff gespannt über die Walze hinweg, die soviel von der Flüssigkeit aus dem Troge mitnimmt, als gerade zur Vulkanisation der Gummischicht mit dem Stoffe erforderlich ist. Nach der Benetzung mit der Vulkanisierflüssigkeit wird der gummierte Stoff über einen Wärmetisch geleitet, wodurch die Entfernung gebildeter Nebenprodukte und des Lösungsmittels erzielt wird und schließlich durch eine Aufwickelvorrichtung aufgerollt. Die Holzwalze muß genau rund und spiegelglatt sein und darf sich im Gebrauch nicht verziehen, da der Stoff sonst ungleichmäßig benetzt werden und Flecke und Streifen erhalten würde. Neuerdings werden statt der hölzernen Porzellanwalzen und -tröge verwendet. Je mehr sich der Stoff nun aufwickelt, desto rascher läuft er auch, weil der Umfang der Rolle immer größer wird, das ist aber von geringer Bedeutung, denn je schneller die Rolle läuft, um so mehr Vulkanisierflüssigkeit nimmt sie zwar mit, diese bleibt aber auch desto kürzere Zeit mit dem Gummi in Berührung. Der gummierte Stoff wird daher von Anfang bis zu Ende gleichmäßig vulkanisiert. Der Stoff darf demnach auch nicht zu langsam über die Rolle gleiten, da dann der Fall eintreten kann, daß er nicht vulkanisiert. Nach der Vulkanisation wird der Stoff zum Ausdünsten in einen gut ventilierten Raum gebracht. Zu beachten sind auch die äußerst giftigen Dämpfe der Vulkanisierflüssigkeit, die besondere Vorsichtsmaßregeln und Ventilationseinrichtungen erfordern.

Eine andere Methode der Kaltvulkanisation gummierter Gewebe ist die mit Chlorschwefeldämpfen. Die Stoffe werden in einem luftdicht schließenden Raume, welcher oben und unten mit Rollen, über welche die Stoffe in Schlangenlinien geführt werden, und außerdem mit einer Vorrichtung versehen ist, welche die Stoffe in einer fortwährend auf- und ablaufenden Bewegung erhält, ähnlich wie beim Warmvulkanisieren. Der Raum muß bedeutend breiter sein als der Stoff und eine gute regulierbare Ventilationseinrichtung besitzen. Unter den mit Chlorschwefel gefüllten Becken befinden sich zweckmäßig kleine Heizkörper, um die Verdampfung des Chlorschwefels zu beschleunigen. Im übrigen aber sorgt man dafür, daß die Raumtemperatur während der Vulkanisation 25° nicht übersteigt, außerdem sollen die Dämpfe nicht zu nahe am Stoff, sondern möglichst abwärts und tief am Boden entwickelt werden. Die Menge des Chlorschwefels berechnet sich nach der Größe des Raumes, der Stärke der Gummischicht und der Zeit der Einwirkung. Ein Stoff mit 100 g Zwischengummi wird bei 5½ Chlorschwefel in 30 Minuten ausvulkanisiert sein. Nach beendeter Vulkanisation werden die Ventilatoren in Betrieb gesetzt oder heiße, trockene Luft durch den Raum geblasen, um allen Chlorschwefel zu entfernen. Nach der Herausnahme wird der Stoff wie bei der Vulkanisation mit Chlorschwefel-Lösung mindestens 24 Stunden zum völligen Ausdünsten in einem Trockenraum aufgehängt. Feuchtigkeit ist auch bei dieser Methode zu vermeiden und mit trockenen Vulkanisierraum und Lufttemperatur zu achten. Die sich bildende gasförmige Salzsäure ist es nicht hier, die in Verbindung mit Wasser den Geweben unter Bildung von Hydrocellu-lose schwächt. Eine Nachbehandlung mit Ammoniak, um die Salzsäure zu neutralisieren, ist nicht ratsam, da erfahrungsgemäß ein Ueberschuß von Ammoniak auf Gewebe und Gummischicht ungünstig einwirken.

Nach der Vulkanisation wird der Stoff gemessen, gewogen und sein Quadratmetergewicht bestimmt.

Die Fabrikation des Ballonstoffs ist damit beendet, und wenn der Stoff sich noch den im folgenden Kapitel beschriebenen Prüfungen als geeignet erwiesen hat, so kann mit der Herstellung des Ballons begonnen werden. Für die Aufbewahrung der Stoffe sowohl wie der Ballons ist von großer Wichtigkeit, daß der Raum möglichst dunkel ist, weshalb auch die Hallen für letztere zweckmäßig mit gelben oder roten Scheiben versehen sein sollten, besonders wenn die Fenster nach Osten liegen. Ferner müssen naßgewordene Ballone, um ein Stockigwerden der Stoffhülle zu verhüten, möglichst in Zugluft, keinesfalls aber in der Sonne gut getrocknet werden, bevor man sie lagert.

B. Die Herstellung der Aeroplanstoffe.

Die Fabrikation der Aeroplanstoffe deckt sich im grossen und ganzen mit der von Ballonstoffen, es sollen deshalb im folgenden nur einige besondere Merkmale hervorgehoben werden.

Als Gewebe für Aeroplanstoffe eignet sich sehr gut Leinengewebe. Während nämlich bei Ballonstoffen eine gewisse Dehnbarkeit gefordert wird, ist eine solche bei Aeroplanstoffen grundsätzlich zu verwerfen, hier verlangt man gerade solche Stoffe, die sich möglichst wenig dehnen, um ein Durchbiegen der Tragflächen zu vermeiden, und diesem Zwecke entspricht das Leinengewebe entschieden besser als das geschmeidige Baumwollgewebe. Bei der Auswahl des Gewebes und seiner Prüfung gelten dieselben Maßregeln wie beim Ballonstoff. Größere Unregelmäßigkeiten, Knötchen und sonstige Webfehler dürfen nicht vorhanden sein.

Bei der Gummierung zeigt sich bei den Aeroplanstoffen die Notwendigkeit der Undurchlässigkeit von Gas nicht so erforderlich, da es auf Gasdichte nicht ankommt, sondern sogar eine Porosität von 10% der ganzen Tragfläche vorhanden sein darf, ohne das Tragvermögen des Tragdecks zu vermindern. Die Verwendung des gummierten Aeroplanstoffes geschieht mehr aus dem Grunde, um die inneren Teile eines Tragdecks, bestehend aus Draht, Holz mit Leim etc. vor Feuchtigkeit zu schützen, ganz abgesehen davon, daß der Flieger, wie eingangs erwähnt, durch Aufsaugen von Flüssigkeit das Gewicht des Aeroplans ganz bedeutend vermehren würde und unter Umständen sogar soweit vermehren könnte, daß ein Aufstieg unmöglich ist. Ein Aufplatzen der Holzfugen oder ein Durchrosten von Spanndrähten würde natürlich sehr verhängnisvoll werden. Für Flugapparate darf auch nur beiderseitig gummierter Stoff verwendet werden, um ein Aufquellen bei Feuchtigkeit und Locker- und Faltigwerden bei Trockenheit zu verhüten. Ebenso wie beim Ballonstoff setzt man auch hier meist Innen- und Außenstoffe hin.

Abschweifend vom Thema muß hier noch kurz einiger Gummiartikel erwähnt werden, die bei den Aeroplanen mit Vorteil Verwendung finden. Hierher gehören die sogenannten Federungsringe, die in Verbindung mit den Kufen und Radachsen der Flugzeuge das Aufprallen beim Landen ganz erheblich abschwächen. Bekanntlich stößt das Flugzeug beim Landen zuerst mit den Rädern auf die Erde. Die pneumatischen Reifen, mit denen die Räder versehen sind, mildern schon etwas den Aufprall. Die Räder schnellen in die Höhe, die an der Achse befestigten Federungsringe geben nach und das Flugzeug landet sanft auf den Kufen. Es ist selbstverständlich, daß der auf Zug ganz enorm beanspruchte Gummiring aus erstklassigem Material sein darf. Versuche darüber

wie groß die Beanspruchung solcher Ringe beim Aufprall unter Umständen sein kann, wären sehr interessant. Man unterscheidet bei der Konstruktion des Rädergestelles mehrere Arten von Gummifedern, so verwendet man z. B. Gummiringe, in welche die Radachse eingehängt wird, oder Aeroplan-Radspanner, welche aus mehreren dünnen Gummifäden zusammengesetzt sind, umsponnen und oben und unten von Stahlklemmen gehalten werden. Diese Art der Radspanner findet bei Flugzeugen Verwendung, deren hinterer Teil auf einem verstellbaren Rade ruht. Die Benutzung von Stahlfedern geschieht heute nur noch aus Billigkeitsgründen, wiegt doch eine Stahlfeder ungefähr das Dreifache einer Gummifeder bei gleicher Zugbeanspruchung, und wird eine Stahlfeder häufig bei übermäßiger Beanspruchung aufgezogen, wenn sie nicht ganz durchbricht. Die Radkränze der Aeroplane werden mit pneumatischen Reifen montiert. Um dem vielfachen Wunsche der leichten Bauart gerecht zu werden, ein Federungsvermögen jedoch nichts einzubüßen, haben sich denn auch die Gummifabriken daran gemacht, den schweren Automobil-Pneumatik in einen leichten Aeroplanreifen zu verwandeln. Es sind dies die sogenannten Drahtreifen, die sich durch ein äußerst starkes Zeuggewebe mit nur an der Lauffläche befindlichen Gummidecken auszeichnen. Bei den Aeroplanen haben also Drahtreifen gegenüber von Wulstreifen wegen ihrer größeren Leichtigkeit und Elastizität den Vorzug.

Aus vorstehenden kurzen Ausführungen ist ersichtlich, eine wie große Rolle Gummiwaren für die Luftschiffahrt spielen, und welchen Anteil die gute Qualität dieser Gummiwaren an den großen Erfolgen hat, welche die Luftschiffahrt bereits erzielte und hoffentlich weiter erzielen wird. Es bestehen genug Möglichkeiten, um die Elastizität des Gummis bei den so übermäßig beanspruchten Aeroplanen walten zu lassen und nun verschiedene andere beanspruchte Teile durch die Verwendung von Gummi vor Zerstörung usw. zu schützen.

Tabelle 4. **Ballonstoffe nach der Kontinentalliste.**

Nr.	Bezeichnung	Gewebestoff	Gewicht per Quadratmeter — g	Zerreißfestigkeit per Quadratmeter — kg	Verwendung für	Bemerkungen
1.	Einfach gummierte Stoffe Nr. 1002	Seide, grau	150	300—450	Ballonmodelle	Reagiert leicht auf elektrische Einflüsse und wird deshalb wenig verwendet.
2. u. 3.	Einfach gummierte Stoffe Nr. 1000 und 1001	Baumwolle, grau od. gelb	195	900—950	Versuchballons, Freiballons bis 300 cbm, Reklameballons	Für Landheer, Marine drahtlose Telegraphie.
4.	Doublierte Stoffe, Nr. 1003	grade (parallel) doubliert	220	900—960	Starre Luftschiffe	Typ Zeppelin. Geeignet für einen Aktionsradius von mehreren Hundert Kilometern.
5.	Doublierte Stoffe, Nr. 1004	schrägfädig (diagonal)	290	900—950	Freiballons	Die meisten Ballons des Gordon-Bennet-Rennens 1908 waren aus diesem Stoff gefertigt. Hält ungefähr 100 Aufstiege aus ohne Ausbesserung. Leicht zusammenzulegen und aufzubewahren. Im Marokkokrieg bei Casablanca blieben sich Fesselballons, aus diesem Stoff gefertigt, über drei Monate lang ohne wesentlichen Gasverlust in der Luft.
	Nr. 1005		330	900—980	Militärfesselballons	
	Nr. 1006		260	620—750		
6.	Doublierte Stoffe, Nr. 1007	gradfädig	330	1500—1900	Kleine Kraftballons bis 4000 cbm	Typ Astra de la Vaulx. Ein aus diesem Stoff gefertigter Ballon von 1000 cbm Gasinhalt kann ohne Schaden zu erleiden öfter gefüllt und entleert werden.
7.	Doublierte Stoffe, Nr. 1009	gradfädig	340	2000	Mittelgroße Kraftballons über 4000 cbm bis große Lenkballons halbstarrer und unstarrer Konstruktion	Typ Lebaudy, Patrie, République, Ville de Paris, Clément Bayard.
8.	Doublierte Stoffe, Nr. 1010	gradfädig	320	2000		
9.	Doublierte Stoffe, Nr. 1011	schrägfädig	390	1200—1300		—
10.	Doublierte Stoffe, Nr. 1012	schrägfädig	380	1200—1300		Ohne Außengummierung.
11.	Dreifacher Ballonstoff Nr. 1013	—	470	2240—2260	Große unstarre und halbstarre Kraftballons	Bestehen entweder aus zwei gradfädigen und einer diagonallaufenden oder aus drei grade doublierten Stoffbahnen.
12.	Klebestoff grau Nr. 1014	—	145	—	—	Klebestoffe zum Zusammensetzen der Stoffbahnen oder zu Reparaturen werden zu 11 geschnitten geliefert. Nr. 12 und 13 sind einfach gummiert, auf nur einer Seite. Nr. 14 ist auf einer Seite vulkanisiert, auf der anderen unvulkanisiert.
13.	Klebestoff gelb Nr. 1015	—	145		—	
14.	Klebestoff doubliert, Nr. 1016	—	220	—	—	
15.	Doublierte Stoffe Nr. 1017	schrägfädig	200—260	600—700	Kraftballon-Luftsäcke (Ballonets)	Da diese Ballonets nur als Reservebehälter für das Gas dienen, kann der Stoff leicht sein. Er wird auch als Ueberzug der starren Ballons verwendet.
16.	Doublestoff, Nr. 1019	grade doubliert	260	700—900		

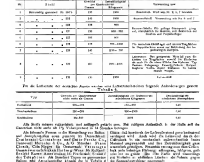


Tabelle 5. Aeroplanstoffe nach der Kontinentalliste.

Nr.	Stoff	Gewicht pro Quadratmeter Gramm	Zerreißfestigkeit pro Quadratmeter Kilogramm	Verwendung usw.
1	Beiderseitig gummiert Nr. 100 b	195	1300	Ballonstoff. Wird wie Nr. 2, 6, 7 benutzt.
2	" " " 110	140	1000	Baumwollstoff. Verwendung wie Nr. 6 und 7
3	" " " 123	125	900	Baumwollstoffe. Für geringe Geschwindigkeit geeignet, namentlich für Modelle, zum Bekleiden der Stäbe und Propellerflügel
4	" " " 121	120	850–900	
5	" " " 127	100	800	
6	" " " 125	115	900–1000	Für motorlose Gleitflieger und untere Tragflächen für Doppeldecker sowie zur Bekleidung des torpedoartigen Rumpfes.
7	" " " 129	140	1150–1200	
8	" " " 120	185	1600–1800	Leinenstoff. Das geeignetste Material zum Bekleiden der Tragflächen sowohl für Eindecker als auch für die obere Fläche des Biplanes. Typ Farman, Deperdussin, Esnault-Pelterie, Bréguet, Kapferer, Voisin, Zodiac, Goupy, Caudron, Wright.
9	" " " 131	130	1800	Leinenstoff

Für die Luftschiffe der deutschen Armee werden vom Luftschifferbataillon folgende Anforderungen gestellt:

Tabelle 6.

Typ	Gewicht pro Quadratmeter nicht mehr als Gramm	Zerreißfestigkeit pro Breitenmeter mindestens Kilogramm	Zerplatzfestigkeit mindestens Atmosphären
Freiballon	280–295	850–900	0,40
Drachenballon	280–295	900–1200	0,60
Kraftballon	bis 340	1400	0,40

Alle Stoffe müssen vulkanisiert und antiseptisch gefärbt sein. Bei ruhigem Aufenthalt in der Halle soll der Gasverlust nicht mehr als 1 1/2 Volumprozent in 24 Stunden betragen.

Als führende Firmen in der Herstellung von Ballon- und Aeroplanstoffen seien genannt für Deutschland: Continental-Caoutchouc- und Gutta-Percha Co., Hannover; Metzeler & Co., A.-G. München; Franz Clouth, Cöln-Nippes; für Oesterreich: Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien; für Rußland: Société Russo-Americaine; für Frankreich: Société des Téléphones. Als Standard-Typen an gummierten Ballon- und Aeroplanstoffen können die in Tabelle 4 und 5 aufgeführten Sorten gelten, die allen anderen im Handel befindlichen Qualitäten als Muster gedient haben und noch dienen.

Ganz kurz soll noch erwähnt werden, daß sich in allerneuester Zeit Aeroplantragflächen, welche mit einer Lösung von „Cellon" bestrichen waren, gut bewährt haben. Die mit Cellon überzogenen Stoffe sollen eine große Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse besitzen. Sie sind in hohem Maße gas- und wasserdicht und werden weder von Oel noch Benzol, Benzin, Petroleum oder Seife angegriffen. Der Cellonlack erzeugt auf den Tragflächen eine zelluloidartige Schicht von solcher Glätte, daß hierdurch der Luftwiderstand ganz bedeutend verringert wird. Auch wird die Leinwand durch den Cellonlack in ein mechanisch außerordentlich festes Material umgewandelt und ihre Zerreißfestigkeit ganz wesentlich gesteigert. Fernerhin vermag man dem Cellonlack jede beliebige Färbung, silbergrau, feldgrau, gelb oder rot zu geben. Die rote Farbe wird neuerdings mit Vorliebe in südlichen Ländern als Schutz gegen die Sonnenbestrahlung angewandt.

Für Hydroplane hat man einen besonders gegen Seewasser widerstandsfähigen Lack herzustellen vermocht, welcher nicht nur die Tragflächen, sondern auch die Holz- und Metallteile der ersteren schützt. Auch das ganz besonders schwierige Gebiet der Gewinnung eines dauernd unschädlichen, gegen atmosphärische Einflüsse vollständig widerstandsfähigen Ballonstoffes von hoher Gasdichte soll mit Hilfe des Cellon kurz vor der Lösung stehen. Um vollständig zu sein, muß schließlich noch des neuen Metallspritzverfahrens von Schoop gedacht werden, welches für metallisierte Ballonstoffe von Wichtigkeit ist.

Bücher-Besprechungen.

Auskunftsbuch für die chemische Industrie. Herausgegeben von H. Blücher. — 8. Auflage 1912/13. — Verlag von Franz Siemenroth in Berlin SW. 1913. — Preis geb. M. 11,—.

Das eigenartige Werk hat in etwa zehn Jahren es schon zur achten Auflage gebracht und damit seine Existenzberechtigung als Nachschlagebuch zur Genüge bewiesen. Das Auskunftsbuch soll eine Information über alle dem Chemiker ferner liegende Zweige der chemischen Technik ermöglichen und zwar nach der wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Seite; gerade die Angabe von Preisen für die einzelnen Artikel ist praktisch besonders wertvoll. Neuerungen sind stets hervorgehoben. — Der Umfang des Buches ist auf ca. 1400 Seiten angewachsen, es werden — nach großen Schlagwortgruppen geordnet — alle für die chemische Industrie sowie für den Gebrauch im chemischen Laboratorium wichtigen Stoffe und Produkte, weiter die Materialien zu ihrer Erzeugung, dann die Fabrikationsmaschinen und Apparate, Untersuchungsinstrumente, Gerätschaften etc. berücksichtigt. Das „Auskunftsbuch" ist so allmählich zu einem Auskunftsmittel der Fabriken und Laboratorien, der Chemiker und Industriellen geworden und dürfte unseren Lesern sicher wertvolle Dienste leisten. -k.

Die Lumitographie. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung photographischer Kopien von Artilleriehauptmann D. J. Peter und Prof. D. L. Vanino. Mit 15 Abbildungen. — A. Hartlebens Verlag in Wien und Leipzig. Preis 2.50 Mk.

Die stark geglühten Sulfide der alkalischen Erden zeigen in hohem Grade die Eigenschaft der Leuchtfähigkeit; man hat neuerdings die Herstellung und Eigenschaften solcher „leuchtender Leuchtfarben" („Balmainsche Masse", „Leuchtfarbe" etc.) genauer untersucht und gefunden, daß auch geringe Beimengungen von anderen Metallen und der Zusatz von Flußmitteln die Leuchtkraft sehr erhöhen.

Die Autoren benützen nun derartige Leuchtfarben, um Bilder, Zeichnungen etc. zu kopieren, und bezeichnen ihr Verfahren als Lumitographie. Schon 1901 hatte J. d. Smith die photographische Wiedergabe von Abbildungen in Büchern durch das Phosphoreszenzlicht vorgeschlagen, auch G. Sedeaux hatte 1904 eine ähnliche Idee; die Anwendung des Verfahrens ist aber bis jetzt eine ganz unbedeutende geblieben, weil es an einer eingehenden Beschreibung der Arbeitsmethode fehlte, auch war bisher nur bei Bildern möglich, die auf der Rückseite nicht bedruckt waren. Durch die Verbesserung der Leuchtfarben, wie solche namentlich durch von Vanino und seinen Mitarbeitern herbeigeführt wurde, ist die Verwendung des Leuchtschirms bei rückwärts bedruckten Blättern ermöglicht, die hier zum erstenmale gezeigt wird. Die Lumitographie liefert nach einfachem Verfahren gute, naturgetreue, aber positiv haltbare Kopien. — s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. 258155 vom 28. XII. 1911. Zus. z. D. R. P. 256856 vom 28. XII. 1911. Hans Hooglingsfeld(?) in Mannheim-Waldhof. Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Ölen und Wachsen, Balsamen und Harzen, deren Oxydationsprodukten, deren Derivaten sowie der Kohlenwasserstoffe. Bei weiterer Ausbildung des durch das Hauptpatent (vergl. Kunststoffe 3. Jahrgang, Seite 34) geschützten Verfahrens hat es sich ergeben, daß die angegebene Chlorierung der oben genannten Körper in Tetrachlorkohlenstoff besonders glatt durchführbar ist, wenn man die Einwirkung des Chlors in Gegenwart von dunklem oder zerstreutem Licht vornimmt. Der Reaktionsverlauf wird durch diese Maßnahme sehr beschleunigt, der Chlorgehalt wird oft erhöht, und man erhält reinere Produkte. So wird es z. B. ermöglicht, daß ein gechlortes Cottonöl, das man nach dem Verfahren des Hauptpatentes nur auf ihren Chlorgehalt von 14 pCt. bringen kann, unter dem Einfluß chemisch aktiven Lichtes noch weitere 10—15 pCt. Chlor einzuführen. S.

D. R. P. 252155 Kl. 12o vom 31. V. 1912. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des Amylens. Bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethyläthylen findet neben einer Chloraddition, welche zu Trimethyläthylenchlorid führt, vorwiegend Bildung von Chloramylenen statt. Die dabei frei werdende Salzsäure lagert sich an unverändertes Trimethyläthylen an, so daß auch noch tertiäres Isoamylchlorid gebildet wird. Chlorierungsprodukte dieser Zusammensetzung eignen sich aber z. B. nicht zur Darstellung reinen Isoprens, denn bei der Behandlung mit chlorwasserstoffabspaltenden Mitteln erhält man infolge der Gegenwart der tertiären Isoamylchloride ein mit viel Trimethyläthylen vermischtes Isopren. Es wurde nun gefunden, daß man bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethyläthylen die Bildung des tertiären Isoamylchlorids völlig vermeiden kann, wenn man die Einwirkung unter verminderten Druck und Erwärmung vornimmt. Das so entstandene Chlorierungsprodukt ist zur Ueberführung in Isopren vorzüglich geeignet. S.

D. R. Patent Nr. 256922 vom 2. VIII. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln und in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Acetylcellulosen. Die Acetylcellulosen werden in Gegenwart von Chloroform oder Bromoform mit oder ohne Zusatz anderer geeigneter Substanzen in Alkoholen gelöst. Auf diese Weise geht die Lösung einfach vor sich und die erhaltenen Lösungen, die auch bei Zimmertemperatur dünnflüssig bleiben, sind relativ (gegen Azeton-, Essigäther-, Chloroformlösungen) gering flüchtig, ergeben den damit hergestellten Schichten keinen unangenehmen Geruch und eignen sich vorzüglich zum Verspinnen (Fäden-Wasser). K.

Britisches Patent Nr. 14/1912. Albert William Maidy in London. Verfahren zur Behandlung von Holz. Um Holz zu gewinnen, dessen Fasern mit einem Überzug unzersetzter Holzharze versehen sind, wird das ungetrocknete Holz im Vakuum allmählich so erhitzt, daß es überall die gleiche Temperatur zeigt, ohne daß Zersetzung der Holzharze eintritt, worauf er die zur Destillation der Holzharze in unzersetzter Form im Vakuum erhitzt wird. K.

Französisches Patent Nr. 441300. Oscar Müller. Verfahren zur Herstellung gefärbter Zelluloselösungen. Stellt man in bekannter Weise aus Kupfersalzen, Ammoniak und dem Alkalien als Lösungsmittel für Zellulose her, so muß man bei etwa 0° kühlen, bevor man die Zellulose einträgt, damit das gebildete Ätzkali, z. B. Nitriumsulfat, wenn man von Kupfersulfat und Ätznatron ausgeht, sich in Kristallen abscheidet. Macht man dies nicht, so scheiden sich die Kristalle später von selbst aus und reißen einen großen Teil der Zellulose mit nieder, so findet sich dann am Boden des Apparates ein dicker Brei, den man entfernen und wegwerfen muß. Das Kühlen der Lösung hat den großen Nachteil, daß es die Herstellung der teueren Zelluloselösung teurer macht. Außerdem erfordert das Verfahren die Verwendung beträchtlicher Mengen Ammoniak, damit man eine Lösung erhält, die nach Abscheidung der Kristalle sich noch zur Herstellung gefärbter Gebilde eignet. Es wurde nun gefunden, daß man die Entfernung des Ätzkalis durch Kristallisation vollständig umgehen und eine große Menge Ammoniak sparen kann, wenn man zunächst das Kupfersalz oder das es mit einem glyzerinhaltigen Kupfersalzlösung vermischt und dann mit einer wässerigen Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalt und mit einem dreifachen Gehalt an Ätzalkali behandelt. In einer solchen Lösung löst sich das Kupfersalz vollständig auf; gibt man in eine solche Lösung Zellulose, so entsteht sofort eine viskose Lösung, die man dreifach mit Wasser verdünnen kann. Man braucht so nur das 4fache an Ammoniak vom spez. Gew. 0,9, ohne daß sich eine Kristallausscheidung während oder nach der Auflösung zeigt. Die Auflösung des Kupfersalzes wie der Zellulose findet bei jeder Temperatur statt, auch beim Kühlen auf 0° schreitet sich nichts ab. Die erhaltene Lösung kann daher ohne weitere Vorbereitung zur Herstellung von Fäden und anderen Gebilden benutzt werden. Die Lösung ist, wenn sie in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, fast unbegrenzt haltbar. Jede Zellulose, z. B. Baumwolle oder Holzzellulose oder Baumwollabfälle oder die Zelluloseersatz, der nach dem D. R. P. 192161 dargestellt ist, können verwendet werden. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile, die zur Herstellung der Lösung dienen, fliegen in gewissen Grenzen von dem verwendeten Zellulosematerial ab. Es werden z. B. 120 kg gereinigtes Kupfersulfat unter Rühren mit 200 l einer Lösung behandelt, die 1—2% Chlornatrium und 2,25 kg Glyzerin enthält. Dann gibt man 300 l Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 worauf das Kupfersalz sich vollständig löst. Dann setzt man 200 l Natronlauge vom spez. Gew. 1,125—1,2 zu und trägt unter Rühren 60 kg Zellulose ein. Sie löst sich sehr rasch auf und gibt eine klare Lösung, die ohne weitere vorsichtiger werden kann. Wird man direkt gefärbte Zelluloseprodukte herstellen, so kann man sie auf Baumwollersatzmittel erhaltene Zellulose nach dem Verfahren des D. R. P. 174508 verwenden. S.

Französisches Patent Nr. 435266. Ronald(?) Hüs de la Colombe. Neues Verfahren zur Holzimprägnierung. Man unterwirft das Holz der Erhitzung bis alle harten organischen Bestandteile aus der Holzmasse abdestilliert und durch antiseptischen Stoff ersetzt sind. K.

Österreichisches Patent Nr. 57147 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Holzkonservierung. Das Holz wird mit wasserlöslichen Salzen solcher Verbindungen imprägniert, die Ihre komplex gebundenen Giftbestandteil wie Quecksilber, Arsen oder Antimon enthalten, dann werden die imprägnierten Hölzer zweckmäßig entweder durch Anwendung der komplexen freien Säuren Phenole usw. mit Säuren wie z. B. Kohlensäure behandelt oder zwecks Bildung unlöslicher Metallsalze mit Metallsalzlösungen getränkt. K.

Schweizerisches Patent 56601. Compagnie Française des applications de la cellulose in Fresnoy le Grand (Frankr.). Verfahren zur Herstellung sehr konzentrierter Zelluloselösungen. Die Erfindung bezweckt, aus Kupferoxydhydrat und Ammoniak sehr konzentrierte Zelluloselösungen darzustellen, deren Zellulosegehalt bis zu 15 pCt. und darüber gehen kann. Bisher hat man nur Lösungen mit 10—12 pCt. Zellulose dargestellt und auch nur auf umständlichem, schwierigem und langwierigem Wege. Nach dem neuen Verfahren gibt man gefärbtes Kupferhydroxyd, das getrennt dargestellt ist, zu Zellulose, erhält so eine Kupferzelluloseverbindung und löst diese in Ammoniak. Zur Erzielung einer bei der Auflösung gut gehenden Kupferzelluloseverbindung ist es vorteilhaft, die Verbindung des Kupferoxydhydrates mit Zellulose so vorzunehmen, daß in einer großen Menge Wasser verteilt ist. Somit kann man eine sehr gleichmäßige Kupferzelluloseverbindung erhalten, die an keiner Stelle freie Zellulose, an anderen unverbundenes Kupferoxydhydrat enthält. Unter ungünstigen Bedingungen hergestellte Kupferzellulose löst sich schlecht in Ammoniak, sie gibt gelatinöse Klumpen, die sich nicht verflüssigen lassen, wo der Zellulosegehalt den brauchbaren Teil der Lösung herabsetzt. Die besten Mengenverhältnisse zur Herstellung der Kupferzelluloseverbindung sind: auf 1 Teil Zellulosematerial so viel Kupferoxydhydrat in wässeriger Kupfersalzlösung, daß das Verhältnis von Zellulose zu Kupfer ... 2 ist. Nimmt man z. B. Kupferoxydhydrat, welches aus kristallisiertem Kupfersulfat mit 25 pCt. metallischem Kupfer hergestellt worden ist, so nimmt man auf 1 Teil Zellulose, den aus 2 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat und der theoretischen Menge Ätznatron hergestellte Kupferhydroxyd. Die zur Auflösung des erhaltenen Kupferzelluloseverbindung nötige Menge Ammoniak entspricht ungefähr der, die sich aus der Gleichung $\frac{\text{Zellulose}}{\text{Ammoniak } NH_3} = 1$ ergibt. Man verfährt z. B. folgendermaßen: 30 kg abgekochte und leicht ge-

all die Baumwollabfälle werden auf dem Holländer zermahlen, bis die Masse beim Reiben zwischen den Fingern keine festen Klumpen mehr erkennen läßt. Der erhaltene Brei wird dann mit kaltem Wasser [illegible] und die Mischung etwa 3000 l ausmacht. Andererseits löst man 60 kg kristallisiertes Kupfersulfat in 300—400 l Wasser und gibt zu der Lösung nach und nach 40 l Natronlauge, die durch Verdünnen von Natronlauge von 38° Bé mit dem 4—fachen Volumen Wasser erhalten ist. Das Kupferhydroxydbrei wird mit der zermahlenen Zellulose in einer geeigneten Vorrichtung gemischt, die Absorption des Kupferhydroxyds durch die Zellulose vollzieht sich augenblicklich und die entstandene Verbindung wird auf der Filterpresse oder durch Abschleudern von Wasser befreit. Sie hat eine schöne blaue Farbe und läßt sich ohne Zersetzung aufbewahren. Sie kann daher in beliebigen Mengen auf Lager genommen werden. Das abgepreßte oder abgeschleuderte Produkt wird nun in einem Zerkleinerungsapparat behandelt, bis es die Größe von Getreidekörnern hat und dann mit der zur Lösung erforderlichen Menge Ammoniak, d. h. 1061 l Ammoniak von [illegible] behandelt. Man rührt 15—30 Minuten und läßt dann zur vollständigen Lösung etwa 24 Stunden stehen. Dann setzt man den Rührer wieder in Gang und setzt eine geringe Menge Natronlauge, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, etwa 1 bis 2 l Natronlauge von 38° B. auf das Kilo gelöster Zellulose. Dieser Natronlaugezusatz macht die Lösung flüssiger und erleichtert die spätere Filtration. Das Verfahren erfordert nur eine einzige Filtration und nur ein Abpressen der Kupferzellulose-Verbindung, [illegible] man leicht [illegible] Stoffe und braucht nicht unter Kühlung [illegible], es führt zu sehr konzentrierten homogenen Zelluloselösungen, die sich besonders zur Herstellung künstlicher Gewebe eignen. b.

Amerikanisches Patent Nr. 1011236. John W. Hillsworld in New York. Behandlung von Holz. [illegible] Stoffen enthaltende [illegible] wird zerschnitten, von der Rinde befreit, in [illegible] unter dem Siedepunkt erhitztes Wasser getaucht, bis eine zähe [illegible] Ausscheidung stattfindet, in die Luft gebracht, zu Stabholz zersägt und dann in Kaltwasser getaucht. K

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent Nr. 464 vom Jahre 1912. William Thomas Hill in Manchester und Robert Muir in Wadsworth (England). Kautschukfäden für Golfbälle. Zum Wickeln des Kerns von Golfbällen werden Kautschukfäden benutzt, deren Querschnitt derart gestaltet ist, daß die Fäden beim Aufwickeln nicht an allen Stellen des Querschnitts gleichmäßig gespannt werden. Solche Fäden werden durch Zerschneiden eines entsprechend bemessenen Kautschukschlauches in Schraubenwindungen erhalten. Als vorteilhaft hat sich ein Schlauch von etwa 75—100 mm Durchmesser und 2 mm Wand erwiesen. H.

Französisches Patent 431156. Chemische Fabrik auf Heyden Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung von Viskoseseide. Es ist bekannt, daß man brauchbare Seidenfäden herstellen kann, daß man Viskose, d. h. echte Lösungen von Zellulosethiokarbonat in verdünnten Aetzalkalien oder Ammoniak [illegible] Bäder von Ammonsalzlösungen oder sauren Sulfaten in Gegenwart freier Schwefelsäure eindringt. Würde man dieselben Viskoselösungen in verdünnte Schwefelsäure einbringen, ohne dann Salze zu setzen, so würden Fäden nicht gebildet werden, sie wären aber glanzlos und brüchig und könnten nicht verwendet werden. Die vorliegende Erfindung besteht darin, daß den Viskoselösungen eine geringe Menge Ammoniak zugesetzt oder ein Teil des zur Herstellung der Viskoselösung dienenden Aetzalkalis durch Ammoniak ersetzt wird. Die durch Einbringen einer solchen Lösung in verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Fäden sind zuerst weich und glanzlos, sie werden aber nach einiger Zeit durchscheinend und fest genug, um unmittelbar nach dem Waschen abgespult zu werden. Viskoselösungen, welche Ammoniak enthalten, sind auch sehr geeignet, um in den sonst üblichen Salzlösungen in Gegenwart oder Abwesenheit von freier Säure versponnen zu werden, da man voll verdünnten Salzlösungen verwenden kann. Ferner ist es nicht notwendig, die Fäden auf den Spulen oder Kopsen zu waschen. Das Verfahren wird nicht geändert, wenn man das Ammoniak geringeren Viskoselösungen zusetzt. S.

Französisches Patent 431775. Fr. Küttner. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide mit Hilfe von Viskose. Man weiß, daß man Kunstseidefäden dadurch erhalten kann, daß man Viskose mit Schwefelsäure behandelt, welche ein Sulfat gelöst enthält. Die in den Fabriken verbreitete und als beste bezeichnete Methode gibt keine glänzenden Fäden; man erhält aber, wenn man die Konzentration der Säure herabsetzt, brauchbare Seidenfäden, die sehr wohl für Stickereien, Posamenterien oder Tressen verwendet werden könnten, soll den Kunstseiden jedoch, die nach dem Kupferverfahren oder aus Nitrozellulose hergestellt werden, nicht wettbewerben können. Denn der mit schwefelsaurem Salz hergestellte Faden ist sauer, weiß und zähig und hat nur geringen Glanz und wenig Deckkraft. Man durfte daher nicht erwarten, mit Schwefelsäure und einem darin gelösten Salz, besonders einem Sulfat, Fäden zu erhalten, die gewebt und im Gewebe gewalkt werden könnten. Erst durch Zusatz von Glykose zu diesen Bädern, wie man es bei der Kupferseide bereits gemacht hat, gelangte man zu einer vollen, glänzenden, gleichmäßigen und kräftigen Seide, die durch ihre neuen und unerwarteten Effekte in der Weberei verwendet werden konnte. Es ist nun überraschend, und das bildet den Gegenstand der vorliegenden Erfindung, daß man auf Schwefelsäure und einem darin gelösten Salze eine Kunstseide erhalten kann, die an Widerstandsfähigkeit, Glanz, Weichheit und Deckkraft überlegen ist, wenn man die dichten Fäden anwendet, welche aus einer fast gesättigten Lösung von Natriumsulfat und Natriumbisulfat bestehen. Die anzuwendende Viskose muß [illegible] dadurch [illegible] einem schwachen Reifungsgrad haben, um weißliche Fäden zu geben. Das am besten geeignete Bad besteht aus 27 pCt. Natriumbisulfat $NaHSO_4$ und 12 pCt. Natriumsulfat Na_2SO_4 und wird bei [illegible] C erhitzt. Das Erhitzen ist durchaus notwendig und wichtig, weil dieses Salzbad bei Zimmertemperatur eine zu schwache Fällwirkung hätte, um brauchbare Fäden zu geben. Da die Konzentration der Bäder so hoch ist, daß die von dem Faden mitgeführte Flüssigkeit auf der Spule an deren Oberfläche kristallisiert, ist es notwendig, die Spulen nach dem Fällen in einer wässerigen, saure Flüssigkeit rotieren zu lassen, z. B. in einer verdünnten Bisulfatlösung von etwa 7 pCt. Wenn man dann aber nicht verwenden will, [illegible] gefällte Faden aus Zellulosexanthogenat durchscheinend [illegible], es geht erst allmählich durch die Wirkung der mitgenommenen Flüssigkeit in unlösliches Zellulosehydrat über. Man wäscht dann die Fäden, [illegible] auf den Spulen, trocknet und behandelt in der gewohnten Weise. Mit einer gesättigten Natriumsulfatlösung, die mit Schwefelsäure versetzt ist, erhält man feine Fäden mit den oben angegebenen wertvollen technischen Eigenschaften, da das Natriumsulfat bei der Sättigung nur eine etwa 15prozentige Lösung gibt. Eine solche Lösung genügt nicht, um aus Viskose Fäden herzustellen, die den an Glanz, Widerstandsfähigkeit und Deckkraft in der Weberei zu stellenden Forderungen entsprechen. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden haben eine Widerstandsfähigkeit von 25 kg auf den Quadratmillimeter, sie sind also allen anderen Seiden überlegen. Der Querschnitt der Fäden zeigt eine abgeplattete Form mit Kanten, während die im Handel befindliche Viskoseseide im Querschnitt [illegible] Gebilde aufweist. Die bandartige Form erklärt die große Deckkraft der neuen Seide; sie ist bei gleichem Gewicht bedeutend dichter als die bedeutende Seide. Da die verwendeten Chemikalien sehr billig sind, ist auch der Herstellungspreis der Seide niedrig. Es zeigt ferner den Vorteil, daß Fadenbrüche beim Spinnen selten vorkommen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1016091. Henry Z. Cobb in Chelsea (Massachusetts). Gummiisolierung für Kabel und Klöppelmaschinen mit Umspinnvorrichtung. Bei Schlauchklöppelmaschinen ist [illegible] eine Umspinnvorrichtung angesehen, da der Schlauch vor dem Eintritt in die Klöppelmaschine gesondert. Nach dem Umklöppeln gelangt er sodann zu einem Kalibrier durch das der überflüssige Gummi entfernt wird. Bei der vorliegenden Maschine ist das Kaliber so hoch angeordnet, daß die Klöppelfäden nicht mehr mit dem aus dem Kaliber austretenden Gummi in Berührung kommen. Dieser gelangt vielmehr durch einen Trichter in einen Raum, wo er durch das Kaliber in von dem gleichmäßig darüber geglätteten Schlauch abgeschabt wird. Aus dem Raum fällt der Gummi durch Kanal in Rohr E, von wo er mittels Schnecke durch Leitung in den Gummibehälter B der Umspinnvorrichtung befördert wird. Er kann demgemäß ohne weiteres wieder für die Gummierung benutzt werden. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1016091. Frederik H. Dancy in Beverly (Massachusetts). Verfahren zur Herstellung von Golfbällen. Der aus gewickelten Fäden gebildete Ballkern wird zunächst mit einem Lederbezug versehen, indem der Kern nebeneinander mit zwei mit Guttapercha überzogenen Lederstreifen der erforderlichen Gestalt überzogen wird. Die Streifen bedecken sich dichter auf einer Heizplatte, so daß die Guttapercha klebrig ist. Hierauf werden die Streifen gleichmäßig an den Kern angedrückt, indem der Ball gegen eine schnell umlaufende, mit Rippen versehene Preßwalze gehalten wird. Die an den Rändern einander übergreifenden Lederbezüge werden nunmehr durch eine besondere Schneidvorrichtung derart beschnitten, daß die Ränder stumpf aneinander stoßen. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem aufwärts und abwärts bewegten Messer, das gegen einen umlaufenden Ballkern und Lederbezug den Nähten an den geführten Form arbeitet. Endlich werden die Lederbezüge an den Rändern in derselben Weise wie die bekannten Lederbezüge von Tennisbällen vernäht. H.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha) (Patentklasse 39a und b).

D. R. Patent Nr. 246467 vom 12. X. 1911. Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Auer Gesellschaft) in

Berlin. **Lederersatz und Verfahren zu seiner Herstellung.** Man geht von Häuten, die durch das Wachstum von Mikroorganismen (Bakterien, Schimmelpilze und dergl.) in beliebiger Ausdehnung je nach der Größe der Kulturgefäße erhalten werden, aus, behandelt diese Häute mit Alkalien (Natronlauge), neutralisiert, entfernt die Alkalien und gerbt mit einem Gerbmaterial. Die aus Mikroorganismen aufgebauten Häute können erhalten werden, wird mit Alkohol (5 %) versetzte Nährlösungen, z. B. Bierwürze mit den Mikroorganismen geimpft wird. Hierauf werden die das geimpfte Bierwürze enthaltenden Kulturgefäße in Behältern aufgestellt, in denen eine Temperatur von etwa 20—35° C. herrscht. Beim Wachsen bilden die Mikroorganismen über die Nährlösungen in gleichmäßiger Dicke [illegible], die um so dicker wird, je länger man die Kulturen sich selbst überläßt. Es können auf diese Weise sehr starke Häute erzielt werden. Um sie dichter und fester zu machen, kann man die Mikroorganismen auf oder zwischen festen Stoffen (Geweben, Korkmehl) wachsen lassen oder die Häute vor der Gerbung mit Füllstoffen, z. B. Harzseife, versehen. K.

D. R. Patent Nr. 26[illegible] vom 12. I. 1912. Jules Adr[illegible] in Adirondacks, Kalifornien. **Verfahren zur Herstellung von Kolophoniumseife und Kolophoniumestern aus harzhaltigen Holzarten.** Die übliche Extraktion des Holzes mit Alkali und die darauffolgende Zerlegung der Kolophoniumseife oder der Seifen des Harzes durch Lösungsmittel wie Benzin oder Ligroin wird in Gegenwart von Reduktionsmitteln, z. B. von Salzen der reduzierenden Säure von Schwefel, Schwefeldioxyd oder Hydrosulfit durchgeführt. Auf diese Weise wird das Lignin in einem in der Lauge nicht löslichen Zustande erhalten, das Kolophonium zeigt sehr gute Eigenschaften und die Ausbeute ist bedeutend. K.

D. R. Patent Nr. 254 469 vom 4. II. 1912 (Zusatz zum Patent Nr. 248 427). Deutsche Ledertuchfabrik Aktiengesellschaft (Aug. Gerullis & Co.) in Berlin. **Verfahren zur Herstellung von Lederersatz.** Die aus Mikroorganismen bestehenden [illegible] Gebilde werden nach dem Abpressen von überschüssigem Wasser mit einer schwachen Eiweißlösung (Leimlösung) [illegible] und nach Aufnahme der Eiweißstoffe diesem beliebigen bekannten Gerbprozeß unterworfen. Die erhaltenen Produkte sind [illegible] als die nach dem Verfahren des Hauptpatents erhältlichen. Durch Zusatz von Fetten, Ölen, Glyzerin wird ihre Geschmeidigkeit und Wasserundurchlässigkeit erhöht und Füll- oder Verstärkungsmaterialien erhöhen ihre Festigkeit. K.

D. R. Patent Nr. 267 [illegible] vom 27. VII. 1912. Camille Meldrum in Strassburg. **Verfahren zur Vorbereitung von Hasen- und Kaninchenfellen zur Reinigung, Trennung in ihre verschiedenen Bestandteile oder zur sonstigen Weiterbehandlung.** Das Volumen der Gemische wird durch Schmelzen in Wasser oder neutralen Lösungen und [illegible] Verfahren darin auf ein Vielfaches erhöht und die Gemenge dadurch zugleich in den lockeren Aggregatzustand versetzt. Behufs Abscheidung von Harzen nach vorliegender Volumenvergrößerung und erzielter fester Verteilung setzt man Kohlensäure oder andere harzbildende Salze des Alkalis zu und gewinnt die erzielte Harzlösung durch Auslaugen, vorteilhaft durch Wasser. K.

D. R. Patent Nr. 267 227 vom 20. XI. 1911. Dr. E. Brandenburger in Thaon les Vosges. **Verfahren zur Herstellung langer, dünnwandiger oder flacher, nahtloser Zellulosebänder oder eines Zellulosekunstlederersatzes.** Man gießt eine wässerige Zelluloselösung, z. B. eine Zellulosexanthogenatlösung, welche zur Herstellung der zusammenhängenden Zellulosehäutchen dienen soll, zwecks Bildung der Flüssigkeit in einem (entsprechend geformten) Trichter, aus dem sie frei und ohne Träger in Gestalt eines zusammenhängenden dünnen Flüssigkeitsschlauches von der Breite des herzustellenden Häutchens abfließt. Dieser Flüssigkeitsschlauch fließt freihängend in ein Fällbad und wird unmittelbar koaguliert durch die beiderseitige Berührung mit diesem Bade bestehend aus einer konzentrierten wässerigen Ammoniumsalzlösung. Infolge dieser Koagulation wird die dünne Flüssigkeitsschicht sogleich fest und das gebildete Häutchen kann dann mittels einer beliebigen mechanischen Vorrichtung kontinuierlich durch eine Reihe von Trögen geführt werden, wobei es einfach durch Rollen geleitet und wo es auf beiden Seiten nacheinander mit gesammelten Kochsalzlösung zur Entfernung der Verunreinigungen mit dünnen Mineralsäuren (um eine unlösliche Zellulose zu erhalten) und schließlich mit heißem und warmem Wasser ausgewaschen behandelt wird. Das Häutchen läuft kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit, die von der Konzentration der angewandten Bäder abhängt und von der Länge der Strecke, die das Häutchen in jedem Bade passiert. Es gelangt schließlich auf die Trockenvorrichtung, die geheizte Walzen darstellen und entsprechend der normalen Geschwindigkeit der ganzen Maschine angetrieben werden. Auf diesem wird das Häut, das während des ganzen Trockenprozesses in einem Punkte festgehalten durch oben bzw. zu liegende Walzen, welche es vermöge ihres Gewichtes auf den ausgebildeten unteren Walzen aufziehen. Die Zahl der Walzen hängt ab von der Schnelligkeit des Maschinenganges, von dem Feuchtigkeitsgrad des Häutchens usw. Nach dem Trocknen ist das Häutchen vollständig fertig. Man wickelt es um einen Stab und bringt es so in Walzenform zum Versand. K.

D. R. Patent Nr. 269 124 vom 10. III. 1911. Max Fränkel & Runge in Spandau. **Maschine zum Waschen von Kautschuk.** Für das Waschen von Rohgummi und ähnlichen Materialien werden in der Regel Walzwerke benutzt, welche ein Zerreißen des Materials bewirken, so daß ein zwischen den Walzen zum fließender Sprühregen von Wasser möglichst alle Teile des Materials zu treffen und die vorhandenen Schmutzteile wegzuspülen vermag. Es hat sich nun herausgestellt, daß eine weit bessere Wirkung erzielt werden kann, wenn man Walzenräder und gleichzeitig umlaufenden Walzen verwendet und diese Walzen oder nicht zu den Ausbuchtungen versieht und derart lagert, daß im Gegensatz zu den bekannten geriffelten Gummiwaschwalzen die Erhöhungen jeder Walze genau in die Vertiefungen auf der anderen eingreifen, so daß das im Gleichgang befindliche Walzenpaar genau wie ein Zahnradgetriebe kämmt. Für die Konstruktion des Apparates kommen dieselben Gesichtspunkte in Betracht wie bei Antriebszahnrädern. H.

Britisches Patent Nr. 4323 = 3. 1912. William Heaton in Leyland (Lancaster). **Vorrichtung zur Herstellung von Tauchwaren.** Gegen [illegible] auf gleicher Achse sitzende Kettenräder 1 und 4 sind zwei endlose Ketten 3 geführt, zwischen deren Gestänge 8 beweglich aufgehängt sind, so daß sie frei nach abwärts hängen. Diese Gestelle tragen Formenrahmen 6, die mit den aufzutauchenden Formen besetzt sind. Unterhalb der Räder 2 ist ein Behälter 7 mit Kautschuklösung vorgesehen. Die Kettenräder werden intermittierend in einem bestimmten Sinne gedreht, derart, daß die Räder eine zeitlang stillstehen, sobald ein Formenrahmen über dem Behälter 7 angelangt ist. Während dieser Zeit wird der Behälter 7 so weit angehoben, daß die Formen 6 in der erforderlichen Weise eintauchen. Hierauf wird der Behälter gesenkt, so daß er die Bahn der Formen freigibt und die Kettenräder erfahren wiederum eine Teildrehung, durch welche der nächste Formenrahmen über den Behälter 7 befördert wird. In dieser Weise gelangen alle Formen nacheinander zur Kautschuklösung, und wird der Vorgang so oft wiederholt, bis die Kautschukschicht auf den Formen die gewünschte Dicke erlangt hat. Auf dem Wege, welchen jeder Formenrahmen auf seinen zwei Tauchungen zurücklegen muß, wird er vorteilhaft einmal oder mehrere Male um 180° gedreht, damit der auf den Formen befindliche Kautschuk gleichmäßig verteilt wird. Zu diesem Zweck sind an den Formenrahmen Räder mit vier Zähnen vorgesehen, in welche am Gestell der Vorrichtung stehende feste Stifte eingreifen. Anstatt den Lösungsbehälter zu heben und zu senken, kann er auch mit derselben Geschwindigkeit und in derselben Richtung wie die Ketten bewegt werden. Diese müssen dann derart angeordnet sein, daß die Formen eingetaucht und nach einiger Zeit wieder herausgehoben werden. Ebenso kann man nicht den Behälter, sondern nur den Flüssigkeitsspiegel in ihm durch Zu- und Ablassen von Lösung heben und senken. Schließlich kann auch die nötige Relativbewegung zwischen Formen und Lösung dadurch erhalten werden, daß die Lage der Kettenräder geändert wird. H.

Britisches Patent Nr. 13646/1911. Aktien-Gesellschaft für patentierte Korkstein-Fabrikation und Korksteinbauten vorm. Kleiner und Bokmayer in Wien. **Verfahren zur Herstellung von Korkplatten.** Pech oder dergl. wird bei möglichst niedriger Temperatur in eine mit zerkleinertem Kork beschickte und durchlässige Wände aufweisende Form eingelassen, wobei die Korkpartikelchen gleichmäßig mit dem Bindemittel überzogen werden. Der Ueberschuß des Bindemittels dringt durch die Wandung der Form. K.

Britisches Patent Nr. 20573/1911. Henry Dreyfus in Basel. **Verfahren zur Herstellung von Zelluloid oder ähnlichen Massen.** Nitrozellulose eventuell gemischt mit Acetylzellulose oder andere Zelluloseester werden in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkohol mit Kampferersatzmitteln oder Lösungsmitteln, aromatischen Alkoholen, event. auch noch mit Chlorderivaten des Aethylens oder Aethans gemischt. Als Kampferersatzmittel kommen z. B. die Ester von Mono- oder Polyphenolen in Betracht. K.

Britisches Patent Nr. 27664/1911. Francis Alban Byrne in Birmingham. **Verfahren zum Koagulieren und Verdampfen von Kautschuk.** Man unterwirft Kautschukmilchsaft oder koagulierten Kautschuk der Einwirkung der gasförmigen Produkte des trockenen Destillation von Holz oder dgl. K.

Britisches Patent Nr. 27746/1911. Vincent Wilhelm Padi in Dortmund. **Verfahren zur Koagulation von Kautschukmilchsaft.** Der Milchsaft wird mit Kohlensäure (Kohlendioxyd) und einer verdünnten anderen Säure (Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure) zweckmäßig bei 30° C. und etwa eine Stunde lang behandelt. K.

Britischer Patent Nr 26422/1911 George Malcolm Anderson und Andrews Anderson und Andersen Limited in London. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Seiden-Geweben usw. Das Gewebe usw. wird mit einem Gemisch von Kork... und Kautschuk überzogen, kalandert und aufkardiert. K

Britischer Patent Nr 2087/1912. William Hill in Manchester und Robert Miles in Birchgrove (Nord-England). Masse, die als Ersatz oder Ueberzug für Golfbälle geeignet ist. Quecksilbernitrat, Kasein oder Gelatine und Salicylsäure oder ein anderes Antiseptikum werden gemischt. R

Britisches Patent Nr 26727/1912 Robert Walton Mannford in London. Verfahren zur Herstellung von Kaugummi. Man setzt zu erweichtem mit Alkali neutralisiertem Harz geeignete Mengen Kautschuk. Z. B. verwendet man zum Dammargummi neutralisiertes Harz. K

Britisches Patent Nr 27463/1911 Francis Alban Byrne in Birmingham. Verfahren und Vorrichtung zum Koagulieren von Kautschuk. Die Kautschukmilch wird mit den Hölzern destillationsprodukten behandelt. Das Apparat besteht aus einem Holzverbehälter, einem Vergaser und einem Behälter, in dem die Kautschukmilch mit den gasigen Produkten behandelt wird. B

Britisches Patent Nr 3430/1912. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von dem natürlichen Kautschuk ähnlichen Produkten. Die Polymerisation von Isopren oder Homologen wird in Gegenwart von oxydiertem Kautschuk oder der Ozonide des Isoprens oder eines seiner Homologen, oder eines Terpenozonids bzw. eines ähnlichen Körpers vorgenommen. B

Britisches Patent Nr 1536/1912. Leon Lilienfeld in Wien. Herstellung plastischer Massen. Man behandelt die aus schleimhaltigen Holzstoff-Hemicellulosen oder ihren Derivaten erhältlichen durchsichtigen Produkte unter neutralen, alkalischen oder sauren Bedingungen mit Formaldehyd. R

Britischer Patent Nr 4661/1912 Cörlier Henry Williams in Huddersfield (Yord). Widerstandsfähige Masse. Vulkanisiertes Ersatz- oder anderes elastisches Material werden erhalten, indem man gepulvertes Aluminium oder seine Legierungen oder ein anderes gepulvertes Metall mit einer Kautschuklösung oder paste mischt, dann mit einer Vulkanisierflüssigkeit behandelt, mit Kautschuk oder einem anderen elastischen Stoff mischt, und endlich vulkanisiert oder preßt. K

Britisches Patent Nr 22361/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines kautschukähnlichen Substanz. Man polymerisiert Butadien oder seine Substitutionsprodukte (substituiert durch Kohlenwasserstoffreste) in Gegenwart von natürlichem oder synthetischem Kautschuk in Gegenwart oder Abwesenheit von die Polymerisation fördernden Mitteln. B

Britisches Patent Nr 4404/1912. The British Thomson Houston Company Limited in London. Formbare Masse. Die Massen bestehen aus Gemischen eines durch Hitze zu einem unschmelzbaren Produkt polymerisierbaren Phenol-Aldehyd-Kondensationsproduktes und einem beständigen, schmelzbaren Phenol-Aldehydkondensationsprodukt. B

Britischer Patent Nr 13636/1912. Philip Arthur Newton in London (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Substanz. Man erhitzt das aus Butadien (Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 119 118) aus Erythrit erhaltene Produkt zweckmäßig unter Druck. K

Britischer Patent Nr 23213/1911 James William Bailey in Eltham (Kent). Kautschukersatz. Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Teer (Harz-), Erwärmen, Sojaöl, Vaseline, Talk, gepulvertem Asbest, Magnesia, Kautgummi und Schwefelblumen. R

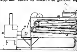
Britisches Patent Nr 3196 vom Jahre 1913 Walter E. W. Richards in London. Verfahren zum Aufarbeiten von Altkautschuk. Zerkleinerter gewaschener gemahlener Altkautschuk wird in einer Mischmaschine (Werner Pfleiderer) durchgeknetet und dorthin auf ungefähr 200 Grad C erhitzt. Hierauf mischt man Füllstoffe, z. B. Asbest, und nach einiger Abkühlung 1 bis 21 Proz. Schwefel zu. Die Masse wird entweder unmittelbar in Formen gepreßt und vulkanisiert oder nach vorheriger weiterer Erhitzung in der Mischmaschine. H

Britischer Patent Nr 373 vom Jahre 1913 Henry Dugny und Victor Hamel in Paris. Verfahren zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Die Gegenstände bestehen aus mehreren Kautschukschichten, von denen jede zweite perforiert ist. In die von den Perforationen gebildeten Hohlräume wird mittels einer Hohlnadel Gas oder Luft unter einem gewissen Pressung eingeblasen, worauf die Ränder der Gegenstände zusammengedrückt werden und die Vulkanisation erfolgt. Das Preßbeen, in der auch das Vulkanisieren bewirkt werden kann, ist in der Figur veranschaulicht; der Gegenstand wird dort aus zwei massiven und einer dazwischenliegenden perforierten Platte gebildet. Das Einpressen von Luft in die Hohlräume kann auch erst nach dem Einbringen des Gegenstandes in die Form ausgeführt werden. In diesem Falle geht die Hohlnadel durch die Formwandung hindurch. H

Britisches Patent Nr 3411 vom Jahre 1912 John Edward Poulton in Peterborough (Northants). Kautschukwaschmaschine. In dem Waschtrog 1 arbeiten zwei Walzen 2,3 gegeneinander, die durch Zahnräder gleichmäßig angetrieben werden. Die in Bade des Walzen angegebene Tragwendung wohl unterhalb der Walzen entfernte Schlitze sein, welche durch eine Scheibe 4 Stücke 5 je nach Bedarf offen oder teilweise verschlossen werden können. Diese Stücke sind auf Exzentern einer Querwelle 5 gelagert, die mittels einer auf einem Vierkant 6 aufgesetzten Schlüssels gedreht werden kann, ohne daß der Betrieb der Maschine eine Unterbrechung erleidet. Der Bodenventil 7 des Sandfanges 8 wird durch einen Gewichtshebel gegen seinen Sitz gedrückt und durch Anziehen dieses Hebels abgehoben. Zur Einstellung des Wasserstandes im Waschtrog 1 dienen zwei Rohre 9, welche mittels Hebel 10 gehoben oder gesenkt werden können. Diese Rohre passen in Bohrungen mit einer Ueberlaufkammer 11, so daß bei Einführung der Rohre 9 in diese Kammern das Wasser bis zum Rande der Ueberläufe steigen muß, bevor es durch die Rohre 9 abfließen kann. Hierdurch wird erreicht, daß die Rohre 9 nur um ein verhältnismäßig kleines Stück verschoben werden müssen, obwohl eine erhebliche Wasserhöhe eingestellt werden kann. Oberhalb der Walzen befinden sich einstellbare Siebe 12. H

Britischer Patent Nr 27124 vom Jahre 1911 O. W. Bolton in Stevenage (Hertfordshire). Vorrichtung zum Koagulieren und Räuchern von Kautschuk. Die Kautschukmilch wird aus einem Behälter 2, der sich außerhalb der Räucherkammer befindet, auf ein endloses Band 19 gegossen, indem der Behälter durch einen von der Welle 14 gedrehten Antrieb allmählich gekippt wird. Erreicht der Behälter 2 die gestrichelt angedeutete







Stellung, bei der er völlig geleert ist, so wird durch Anschlag einer Stange 7 auf einen Hebel 12 der Antrieb ausgerückt. Oberhalb des endlosen Bandes 19, das absatzweise in Stufe der auf den Bandflächen a gegebenen Platte bewegt wird, ist ein Rauchkanal 20 vorgesehen, dem mittels eines Ventilators 2b der Rauch aus einer Kammer 30 zugeführt wird, welcher durch Verdampfen von Kreosot erhalten wird. Durch Schlitze im Rauchkanal 20 tritt der Rauch in der der Bewegung des Bandes 19 entgegengesetzten Richtung aus und gelangt so der auf dem Bande befindlichen Kautschukmilch. Unterhalb des Bandes wird der Rauch wieder zur Kammer 30 zurückgeführt. Die auf dem Bande nicht koagulierte Kautschukmilch fließt auf ein darunter liegendes zweites Band und von diesem eventuell auf ein weiteres, das in der gleichen Weise wie das erwähnte

ebene Band ausgebildet ist. Der Rauch wird diesen Rändern durch Abzweigungen der Druckleitung des Ventilators zugeführt. Zur Erwärmung der Förderbänder dienen Rohre 22, durch welche Dampf geleitet wird, der in einem unterhalb der Bandkammer 20 angeordneten Dampfkessel erzeugt wird. Die Abgase der Dampfkesselfeuerung dienen zum Vorwärmen des Kreosots in der Kammer 31. St.

Britisches Patent Nr. 27466 vom Jahre 1911. F. A. Byrne in Streatingham. Vorrichtung zum Koagulieren und Räuchern von Kautschuk. Ein Förderband a, welches über zwei Rollen und einen Heizherd a geführt ist, wird mittels eines Streichmessers a gleichmäßig mit einer Schicht von Kautschukmilch



überzogen, die aus dem einstellbaren Ausflußschlitz eines Gießtrichters g auf das Band fließt. Oberhalb des Heizherdes a ist ein geschlossener Kasten d vorgesehen, der Seitlich für den Hindurchtritt des Bandes besitzt und mehrere Röhren f mittels durch welche das Rauchgas und Schwefeldämpfe zugeführt wird. Dieses besteht aus den Dämpfen, die durch Erhitzen eines Gemisches von Holzteer und Holzessig erhalten werden. H.

Britisches Patent Nr. 29097 vom Jahre 1911. W. Coulrag in Manchester und E. Seidge (David Seidge & Co. Ltd.) in Conterton. Methode zur Herstellung gasdichter Kautschukplatten und zum Streichen von Geweben mit Kautschuk. Oberhalb einer glatten Streichwalze ist ein einstellbares Messer a angeordnet, das ein gleichmäßiges Aufstreichen der mit dem Messer gedrückten Kautschukmasse auf die Walze d ermöglicht. Die so erhaltene Platte wird von der Walze d mittels Tuches 3 abgenommen, das von einem getriebenen Holz über eine Walze 1 geführt ist, die so daß genau einstellbar unter Druck gegen die Walze d liegt. Das Tuch 3 mit der Kautschukplatte passiert sodann die untere Walze 8 und wird auf die Rolle 12 aufgewickelt. Die Platte wird endlich vom dem Tuch abgezogen. Soll ein Gewebe mit Kautschuk überzogen werden, so setzt man dieses an die Stelle des Tuches 3. Zweckmäßig wird in diesem Falle der Stoff mittels einer Spreadingmaschine mit einer dünnen Kautschukschicht überzogen, die sich mit der aufgewalzten fest verbindet. Zur Herstellung von Doppelstoffen, die aus einer zweifachen Stofflage bestehen mit einer Kautschukschicht zwischen beiden, wird eine vorbehandelte Stoffbahn über die Walze f' zugeführt und zwischen den Walzen 8 und f' mit dem über Walzen 1 und 8 zugeführten Stoff durch Pressung verbunden. Für bestimmte Fälle werden die Walzen 1 und 8 in den Lagern 12 angeordnet. H.

Französisches Patent Nr. 445924. The Diamond Rubber Company. Verfahren zur Verbesserung minderwertigen Kautschuks. Man behandelt den minderwertigen Kautschuk mit einem oder mehreren Alkalimetallen, Alkalimetallverbindungen, metallischem Natrium, mit Soda oder Pottasche oder Natriumäthylat. K.

Französisches Patent Nr. 420426. Paul Émile Léon Pardelent. Neues zur Herstellung von Ornamenten geeigneten Produkt. Um eine geeignete biegsame Seel (aus Seidengewebe und Metalldraht) gibt man eine oder mehrere Lagen von Gelatine oder dgl., worauf man das Ganze färbt oder mit Metallstaub übersieht. S.

Französisches Patent Nr. 14515 (1. Zusatz zum Patent Nr. 435739). François Ladrall und Benoi Dangerge. Verfahren zur Behandlung des Kaseins zum Zwecke Platten oder andere Gegenstände aus gerade Halbfedern zu gewinnen. Man erhitzt entrahmte Milch auf etwa 45° C und setzt dann Handelslab zu. Sobald die Koagulation beginnt, erhöht man unter Umrühren sehr schnell auf 75° C. Ist diese Temperatur erreicht, läßt man das Kasein auf 15° C erwärmten Platten 12 Stunden lang stehen. Dann entwickeln sich in der ganzen Masse Gasblasen, worauf man das Kasein mit Azeton behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 444190. Henri Carroll. Verfahren zur Entfernung des Einlegens in schmelzbarem Kautschuk ausgearbeiteten Gegenständen. Man bringt den Kautschuk durch Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenwasserstoffe, die vulkanisierten Kautschuk zu lösen vermögen, zum Quellen und nimmt die Einlagen heraus. K.

Französisches Patent Nr. 445611. Farad Blinde Bonrame. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen und Objekte aus synthetischem Kautschuk. Man mischt dem synthetischen Kautschuk faserige Stoffe, Gemüse in der Weise, daß man sie mit Erythren, Isopren usw. tränkt und diese polymerisiert. K.

Französisches Patent Nr. 445629. Urbain Cöndyanne und Emmanuel Barlandine. Künstliche Massen. Man durchtränkt Stärke mit Zinkchloridlösung und verfeinert die Paste Petroleum usw. Ferner gibt man event. der Paste Zucker, Kohle oder Harz im pulverisiertem Zustande zu. Oder man löst Eisen oder Kupfer in Salpetersäure und mischt Stärke bei. Schließlich vereinigt man die auf den genannten Wegen erhaltenen Produkte. K.

Französisches Patent Nr. 445651. Masoch-Feldheim Musik in Frankreich. Verfahren zur Befestigung von Metallklammern an Gegenständen aus Horn, Zelluloid, Zellulose oder ähnlichem Stoff. Zur Befestigung der Metallteile dienen Metallklammern, welche durch Löcher im Metallteil hindurch in das Material eingedrückt werden. Hierzu bedient man sich eines erhitzten Stempels, dessen Wärme auf die Metallklammern und das an diesen anliegende Material übertragen wird, so daß dieses erweicht und das Eindringen der Klammern gestattet. H.

Französisches Patent Nr. 445380. Wenjamin Gesellschaft m. b. H. Verfahren zur Herstellung einer plastischen und elastischen Masse. Seifen oder Metallresinate werden mit Phenolen mittels Aldehyde, Ketone, Alkoxen oder Ketonen kondensiert und das Kondensationswasser wird verdampft. Eventuell wird die Kondensation in den Formen mit hohem Druck vorgenommen. Auch können dem Kondensationsprodukt vor der Wasserverdampfung Zellulose oder Holzstoffe zugesetzt werden. S.

Französisches Patent Nr. 445530. The Diamond Rubber Company. Verfahren zur Herstellung künstlichen Kautschuks. Man erhitzt Alkohole, die bei Austritt von ein oder mehreren Molekülen Wasser Kohlenwasserstoffe der Formel $>C=C-C=C<$ geben, eventuell in Gegenwart wasserentziehender oder polymerisierender Substanzen. K.

Französisches Patent Nr. 445631. René Legrand. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen. Man mischt Kapokfasern oder dgl. mit natürlichen oder künstlichen elastischen Stoffen. K.

Französisches Patent Nr. 445668. Georges Raynaud. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man verteilt (zweckmäßig unvulkanisierten) Kautschuk Terpentinöl usw., mischt das Ganze mit Kalk, Gips, Ton usw., behandelt es mit dünnem Wasser, taucht es in Salzsäure, mischt und setzt es der Luft aus. K.

Französisches Patent Nr. 445711. Henry Drayton. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk und seiner Zwischenprodukte. Man bringt halogenierte nichtgesättigte Kohlenwasserstoffe, ihre Homologen, Isomeren oder Derivate zum Polymerisieren. Die Patentschrift enthält zahlreiche Ausführungsformen der Herstellung der Zwischenprodukte und ihrer Ueberführung in Kautschuk. K.

Österreichisches Patent Nr. 66411. Thomas Gass in New Brighton (England). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus gepulverten Gummimassen. Die gepulverten Gummiabfälle werden in kleinen Ladungen in das offene Ende einer rohrartigen Form aus entsprechendem Querschnitt eingebracht und jede Ladung wird gegen die vorhergehenden Schichten gepreßt, so daß das intermittierende Einpressen des Gummis in die Form einen entsprechenden Vorschub der komprimierten Gummis in dem geheizten Teil der Form bewirkt. Zur Herstellung getrennter Gegenstände werden die einzelnen Ladungen durch Platten, deren Gestalt dem Formquerschnitt entspricht, voneinander getrennt. Die Platten werden vor den Vorwärtsbewegung der die Ladung komprimierenden Kolbens zu diesen befördert und sodann mit dem Gummi in die Form gepreßt. H.

Österreichisches Patent Nr. 66461. Oesterreichische Kunstleder-, Französischen Gummi-, Guttapercha- und Telegraphen-Werke „Pneumatic" in Zips. Gummischlauchwanne. Der Gummischlauch besteht aus zwei Außenschichten aus Schwammgummi, die am Rande miteinander verklebt sind. Der aus diesen Schichten umschlossene Hohlraum wird mit irgend einem wasseraufsaugenden Füllstoff gefüllt, zweckmäßig verwendet man diesen Schwammgummiabfälle. H.

Österreichisches Patent Nr. 47193. Oskar Plade in Mödling bei Wien. Verfahren zur Herstellung von glatten einfarbigen Korksteinplatten und von armierten Korksteinplatten. Die Oberfläche der Korksteinplatte wird mit-

teils einer Korkstückchenschicht, die in einer mit Zucker versetzten wässerigen Schellacklösung angerührt wurde, verstrichen, hierauf mit dieser Lösung imprägniert und nach der Trocknung geschliffen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57421. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Ueberführung von Formylestern der Zellulose in plastische Massen. Lösungen von Formylzellulose in Ameisensäure werden mit Mischsäuren versetzt, und hierauf wird die Ameisensäure in geeigneter Weise abdestilliert, wobei eine teigartige Masse zurückbleibt, die beim Erkalten zu einer festen, plastischen Lösung erstarrt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57423. Julius Stockhausen in Crefeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzmassen aus Gelatine. Die Gelatine wird fest oder flüssig eventuell im Gemisch mit Glyzerin, Teer, Leukosen, Holzteer, Holzpech, Ölen, Fetten, Harze, Terpentin oder Kautschuk oder Kampfer gemischt und vor- oder nachher mit Formaldehyd gehärtet, eventuell wird noch Schwefel zugesetzt und erhitzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57125. Zoltán Mikuskros und Dezsö Lenn Magyar in Ofenpest. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffes für Leder, Gummi oder dergl. Pflanzliche oder tierische Faserstoffe oder Haare werden mit einem bis zum Kochen erhitzten Gemisch aus Ferrin und Mischsäure oder dergl. durchtränkt, gekocht, gepreßt und getrocknet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57430. Julius Stockhausen in Crefeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzmassen aus Gelatine. (Zusatz zu Patent Nr. 57423.) Die Mischungen, aus denen die Ersatzmassen hergestellt werden, bestehen aus Gelatine, Glyzerin, Holzteer, Formaldehyd und Naphthalin oder dergl. oder Essigsäure-, Benzoesäure-, Milchsäureester oder dgl. K.

Oesterreichisches Pat. Nr. 57431. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Beschleunigung und Veredlung der Polymerisation der in Kautschuk oder kautschukähnliche Substanzen überzuführenden Butadiene bzw. seiner Homologen. Die Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe läßt man in Gegenwart von Kautschuk bzw. dem Kautschuk nahestehenden Substanzen in Gegenwart von anderen die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe fördernden Mitteln vor sich gehen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57368. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von dem natürlichen Kautschuk nahestehenden Produkten. Die aus Erythren oder dessen Homologen oder Gemischen dieser Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation erhältlichen kautschukähnlichen Massen werden der für die Vulkanisierung des Kautschuks üblichen Verfahren unterworfen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57497. Henry Pierre Charles Georges Dubosque in Paris. Verfahren zur Verarbeitung von Altkautschuk bzw. vulkanisiertem Kautschuk. Das zu verarbeitende Material wird in Gegenwart eines bei atmosphärischem oder etwas erhöhtem Druck oberhalb und unterhalb von 150° C siedenden Lösungsmittels für nicht aufvulkanisierten Kautschuk (Kohlenwasserstoffe) mit Schwermetallsuperoxyden (Bleisuperoxyd, Mennige, Mangansuperoxyd) behandelt, wobei sich die letzteren mit dem aus dem Kautschuk abgeschiedenen Vulkanisationsmittel vereinigen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57316. Lhon Louis Theobon Lehbk in Oschlitz (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes. Eiweißartige Stoffe (Gelatine, Kasein oder Gemisch dieser) werden mit einer frisch bereiteten Kieselsäurelösung in solcher Menge versetzt, als die zur Bildung einer Eiweiß-Kieselsäuregallerte ausreichend ist. Gegebenenfalls wird der entstehenden Gallerte glyzerinhaltige Kieselsäuregallerte zugesetzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57984. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung glänzender, matter oder gemusterter Schichten aus Azetylzellulose. Lösungen der Azetylzellulose werden mit oder ohne Zusatz eines weich machenden Mittels auf Flächen oder Bahnen aus Metall, Metallen aufgetragen, auf welchen die Azetatschicht nicht haftet und die eine glänzende, matte oder gemusterte Oberfläche besitzen. Zweckmäßig überträgt man unmittelbar Herstellung glatter Ueberzüge auf Stoffen aller Art die so behandelten Folien vor dem Ablösen von ihrer Unterlage auf die zu überziehenden Stoffe wie Papier, Gewebe, Leder usw. und löst sie erst dann von der Unterlage. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58104. Joseph Feldschmid in Wien. Verfahren zur Herstellung von Fliesen u. dgl. Gegenständen aus Holzstoff oder Papier ohne Gemischen von Holz und Faserstoffen. Die Fliesen werden vor oder nach der äußeren Formgebung einige Minuten in eine siedende Mischung von Oelfirnis und syrischem Asphalt mit Zusatz von etwa 10% Sikkativ getaucht und sodann bei 100—125° C. mindestens 24 Stunden getrocknet, worauf sie in warmem Zustande gepreßt werden können. Ein Teil (bis zur Hälfte) des syrischen Asphaltes kann durch Kolophonium ersetzt werden. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 57932. A. Olier & Cie. in Clermont Ferrand. Presse zur Vulkanisierung von Kautschukgegenständen. Die Presse besteht aus einem Druckwasserzylinder, der mit dem Pressenoberteil durch Säulen fest verbunden ist, an dessen bis zum Druckwasserkolben getragene untere Preßplatte und eine Anzahl beweglicher Zwischenplatten geführt sind. Oben auf der oberen Preßplatte ist ein zweiter Druckwasserzylinder vorgesehen, dessen Kolben einen Kanal trägt, welcher durch Anschrauben der unteren Preßplatte an seinem Flansch hermetisch verschlossen werden kann. An den Preßplatten sind die Formteile zur Aufnahme der zu vulkanisierenden Kautschukgegenstände, z. B. Radreifen, derart befestigt, daß die Formen beim Anheben der unteren Preßplatte geschlossen werden. Die zur Herstellung von Radreifen erforderlichen Formkerne ruhen auf lotrechten Flächen, welche die Kerne beim Oeffnen der Presse von den Formen abheben. H.

Schweizerisches Patent Nr. 57487. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Stoffes. (Zusatz zum Patent Nr. 52281.) α-Methylbutadien wird in einem Druckgefäß 2 Monate lang auf etwa 60° C. eventuell in Gegenwart von Polymerisations-, Verdünnungs- oder Lösemitteln erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57407. Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Fabrikation von Kautschuk mittels Isopren. Isopren wird bei einer unter 0° C liegenden Temperatur mit Sauerstoff oder Ozon behandelt und dann auf 100° C. erhitzt bis sich eine zähe Masse gebildet hat. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57486. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. (Zusatz zum Patent Nr. 52281.) Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes. αγ-Dimethylbutadien wird am Rückflußkühler 2 Monate lang eventuell nach Zusatz von die Polymerisation fördernden Mitteln (Kresol, Essigsäure) oder Lösungs- oder Verdünnungsmitteln gekocht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57603. Emile Odolet Dalehaye in Vhaleet (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines Lederersatzes. Man bringt auf ein Gewebe ein Gemisch eines Eiweißstoffes (Kasein) mit einer Alaunlösung und Tannin, eine Kautschuklösung, ein erhitztes Gemisch von Leinöl und Schwefellösung und eine Zelluloidlösung (Frumentverseifung). K.

Schweizerisches Patent Nr. 57387. Joseph Tibbe in Delémont (Schweiz). Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Auf dem Wasserbade wird ein Gemisch von Wasser, Farbstoff (Fuchsin), Glyzerin, pulverförmiger mit Kautschuk überzogener Gelatine und Formaldehyd erhitzt, bis eine fließende Masse entsteht, die nach dem Erkalten in ein festes elastisches Produkt übergeht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061987. Henry G. Chels in Cleveland (Ohio). Verfahren zur Behandlung von Kautschuk. Rohkautschuk wird in Gegenwart von flüchtigen Bestandteile enthaltender Holzdestillationskondensationsprodukte vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061738. Frederick M. Reschkeopf in Milwaukee (Wisconsin). Masse zur Herstellung dichtender Ueberzüge. Die Masse besteht aus Kohlenteerpech, Kohlenteer, Asphaltgemisch, Asphaltteer, Sand, Asche, Zement, (Asbest)-Fasern und Alaun. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1030868. William Hedges Lindsay in New York. Verfahren zur Herstellung einer nichtbrennbaren Zellulosemasse. Man mischt Azetylzellulose, Triphenylphosphat und ein Lösungsmittel für beide (Azeton, Azetylentetrachlorid und Azeton). Eventuell setzt man ein die Festigkeit des Produktes erhöhendes Mittel, wie Harnstoff zu. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1049955. Oscar A. Wheeler in Chicago. Regenerierung kautschukhaltiger Massen. Zellulose und Kautschuk enthaltende Abfälle werden zerkleinert, mit einem Zellulosezerstörungsmittel behandelt, bis die Zellulose plastisch geworden ist, worauf man die Masse in einem Entwässerer mit Dampf behandelt, wäscht und event. nach Zugabe neuen Kautschuks und Schwefels vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1048135. William W. Doncaster Rosser und Nelson E. Tousley in Worcester (Mass.). Verfahren zum Vulkanisieren vulkanisierbarer Objekte. Die Gegenstände werden in hermetisch verschlossenen Behältern untergebracht, sodann wird Druckluft auf sie bei der Erweichungstemperatur des Kautschuks zur Einwirkung gebracht, sodann Dampf unter Druck und schließlich heiße Luft. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1084946. Kohnal Wormlek in Kolino (England), Walter Wormlek in Bombay (Indien), und Andrew Rosser in Bolton. Verfahren zum Herstellen von Ueberzügen für Walzen der Textilmaschinen. Die Ueberzüge werden aus Gemischen von Leim, Gelatine oder dgl. Glyzerin, einem inerten, gepulverten Stoff (Ton, Kasein, einem Kautschukungsmittel) Natriumwolframat, Borax, gepulverten Metallen (Antimon) und Leinöl, Leinöl, Terpentin oder Ichthyolöl hergestellt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1049139. William F. Bumpley in Plymouth (North Carolina). Kautschukmasse. Vulkanisierter Kautschuk wird in kleine Stücke zerteilt, welche in Kautschuklösung getaucht werden, so daß sie aneinander haften. Die Masse wird in Formen unter Druck erhitzt, bis das Endprodukt vulkanisiert ist. H.

Technische Notizen.

Zu dem Artikel des Herrn H. Jentgen „Aus der Praxis der Kunstseidenfabrikation" macht uns die Chemische Fabrik Johannes Sadlon in Benel a. Rh. darauf aufmerksam, daß Jentgen auf Seite 142 der „Kunststoffe" ein Verfahren zum Lösen von Kollodiumwolle nachsucht, welches genannter Firma nach D. R.-P. Nr. 23[illegible] geschützt ist, und zwar handelt es sich um Lösungen in Alkohol und Benzol. Wie von dem Herrn Verfasser des Artikels richtig ausgeführt, lassen sich vollständig gute Lösungen von Kollodiumwolle nach diesem Patent erzielen und ist diese Tatsache vor Erteilung des Patents von Sachverständigen festgestellt und durch ein Gutachten des Herrn Professors Bindemann, Berlin, bestätigt. Ein Abdruck des Gutachtens ist wegen der Ausführlichkeit der Ausarbeitung in Anbetracht des beschränkten Raumes unterblieben, doch sei erwähnt, daß laut diesem Gutachten bis 33,5 % Kollodiumwolle in glatte Lösung übergingen. Trotz zahlreicher Einsprüche ist die definitive Erteilung mit dauern erfolgt.

Der außerordentliche Einfluß auf die Herstellungskosten der Chardonnetseide läßt sich aus diesen beurteilen, wenn man die Preise der Lösungsmittel vergleicht. Herr Jentgen gibt in seinem Artikel die Zusammensetzung der Lösefähigkeit eines Kunstseidefabrik wie folgt an:

18 kg Methylalkohol	à 67 ½ kg	= M.	14,75
12 „ Aether	à 114 ½ „	= „	14,25
18 „ Methylalkohol	à 90 % „	= „	11,60
48 kg		M.	43,60

100 kg M. 94,90.

Statt dessen:

24 kg Aethylalkohol	à 62 ½ kg	= M.	19,60
24 „ Benzol	à 2[illegible] „	= „	6,[illegible]
48 kg		M.	26,40

100 kg M. 55,00.

Dazu kommt, daß sich der Benzol bedeutend leichter wiedergewinnen läßt wie der Aether, der ja wie bekannt dem vollständig verloren geht.

Da auch Spinnversuche mit obiger Lösung gute Resultate ergeben haben, so dürfte wohl die Behauptung, daß für die Chardonnetseide auch in Deutschland sich eine bedeutend aussichtsreichere Zukunft erschließt, nicht übertrieben sein.

Schappe-Imitate. Von den zahlreichen künstlichen Textilprodukten, die aus plastischen Zellulosemassen hergestellt werden, sind besonders Kunstseide, künstliche Haare und Roßhaar-Imitate, sowie gesponnener Kunst-Tüll bekannt geworden. Bei Kunstseide setzt sich bekanntlich der Herstellungspreis z. B. beim Viskose-Verfahren ungefähr wie folgt zusammen:

I. Rohmaterialien	2,10 M.
II. Generalunkosten	2,30 „
III. Arbeitslöhne und Fertigstellung	3,15 „
	7,55 M.

Verschiedene Industrielle und Fachleute der Kunstseidenbranche hatten nun bald erkannt, daß sich die Generalunkosten und besonders die Ausgaben für Arbeitslöhne ganz bedeutend reduzieren lassen, wenn man statt Kunstseide in endlosen Längen und in Strangform herzustellen, eine Fadenmasse erzeugt, die dann für sich oder mit andern Fasern gemischt, kardiert, gekämmt und auf Flügel- oder Ringspinnmaschinen wie gewöhnliches Fasermaterial weiter versponnen wird. Solche künstliche Fadenmassen werden als „Schappeimitate", „schappe artificielle", „schappe nouvelle" etc. bezeichnet. — Schon vor 15 Jahren wurden Kunstseide-Abfälle, besonders die auf Glasspulen aufgewickelten Kupferoxydseidenreste, wenn dieselbe durch irgend einen Betriebsfehler nicht mehr zu Strähnen abgewendet werden konnte, auf bestimmte Längen zerschnitten, anderen Textilfasern beigemischt und in üblicher Weise versponnen. Solche Garne hatten aber meist einen harten Griff und was die Beimischung von Kunstseidefasern eine sehr beschränkte. — In der Abhandlung „Kunstseideabfälle und ihre Verwertung" von A. Dollis (s. Kunststoffe vom 16. März 1911 S. [illegible]) ist über die verschiedenen Industriezweige, die Kunstseideabfälle weiter verarbeiten, eingehend berichtet. — Paul Girard aus Lyon wird es wohl als erster versucht haben, Schappe-Imitate im Fabrikbetrieb direkt herzustellen. In seinem franz. Patent 430 [illegible] sagt P. Girard: „Bisher hat man bei der Herstellung künstlicher Seide fortlaufende Fäden hergestellt, die durch Zwirnung vereinigt wurden und sich möglichst der natürlichen Seide nähern sollten. Man hat ferner Kunstseideabfälle wie Schappe oder Baumwollabfälle behandelt, um daraus verwebbare Fäden zu erzeugen. Diese Verfahren sind ziemlich teuer, weil sie verschiedene Manipulationen erfordern, sowohl beim Zwirnen als beim Kämmen, um den Fäden die erforderliche parallele Lage zu geben, die notwendig ist, wenn man die Fäden in der bei Schappe üblichen Weise behandelt. Die vorliegende Erfindung bezweckt, Gespinste herzustellen, die die übliche Stärke von Seidengespinsten von 1—3 Deniers oder Baumwollgespinsten von [illegible] Deniers nicht überschreiten, und die aus parallelen Lagen von Fäden bestehenden Gespinste ohne vorherigen Kämmen kontinuierlich oder unterbrochen arbeitenden Zwirnvorrichtungen zuzuführen. Zu diesem Zwecke werden die künstlichen Fäden beliebiger Herkunft nach dem Heraustreten aus den Spinndüsen oder dem Fällbadbehälter in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen oder Haspel von je nach der gewünschten Länge der Lagen veränderlichem Umfange aufgewickelt. Hält man die Menge der aufgewickelten Fäden für genügend, so zerschneidet man diese Fäden in einer oder mehreren Linien der Spule oder des Haspels. Man erhält so eine Lage gleicher und paralleler Fäden, die so lang sind, wie die ganze oder teilweise darauf Abwicklung der Spule oder des Haspels und so breit wie die Höhe des Zylinders, das sie vorher bildeten. Da die Fäden unter sich parallel sind, so können sie ohne weiteres Kämmen an den Zwirnvorrichtungen gegeben werden, wo sie wie Baumwollflocke oder Bourrette behandelt werden." — Girard geht zur Herstellung dieses Produkts vom billigen Viskoseverfahren aus, und gibt dann in einem zweiten französischen Patent Nr. 430 [illegible] einen Apparat zur Ausführung seiner Erfindung bekannt. Die zu verarbeitende Zelluloselösung gelangt in bekannter Weise durch Spinndüsen in ein Fällbad, und die erhaltenen Einzelfäden werden auf einen Haspel nebeneinander aufgewickelt ohne vorher zu Gruppenfäden vereinigt und in Kreuzform aufgewunden zu werden, wie dies bei den Kunstseidespinnmaschinen der Fall ist. Nachdem die Haspel bewickelt sind, werden die Fäden durch besonders angeordnete Schneidewerkzeuge auf bestimmte Längen geschnitten. Es soll auf diese Art ein Vorgespinst zum Preise von 2 M. pro Kilo fabriziert werden können. — Man stellt aber Schappe-Imitate auch nach andern Verfahren her. In einer interessanten Abhandlung über die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Viskose von Professor Fernando Beltzer (s. Kunststoffe vom 1. März 1912 S. 83) ist auf Seite 8, Fig. 41 eine Einrichtung dargestellt, die es ermöglicht ein Vorgespinst zu erzeugen, bestehend aus kürzeren und längeren Fäden, die dann nachbehandelt, kardiert und feingesponnen werden. Das ganze System ist von Herrn Beltzer so ausführlich beschrieben, daß es zwecklos ist, hier wieder darauf zurückzukommen.

F. Vitadalas französisches Patent 442 415 stellt nicht zusammenhängende feine Fäden her, indem die aus den Spinndüsen oder dem Koagulationsbade herauskommenden Fasern parallel in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen, Trommeln oder Haspeln von veränderlichem Umfange aufgenommen werden. Dann werden diese künstlichen endlosen Fäden — ähnlich wie beim Verfahren Girard — einmal oder mehrmals parallel zu der Achse der Haspels auf der sie aufgewickelt sind, zerschnitten. Die Fäden liegen in einem entsprechenden Bündel parallel und können auf den für das Verspinnen von Schappe, Wolle und Baumwolle üblichen Maschinen versponnen werden. — Im französischen Patent 442 [illegible] ist ein Verfahren von A. Fallaque beschrieben, welches darin besteht, daß man eine Lösung von Zellulose unter Druck durch eine große Anzahl feiner Oeffnungen in einen Strom von Fällflüssigkeit austreten läßt, dessen Geschwindigkeit im Verhältnis zu der austretenden Zelluloselösung so eingestellt wird, daß die Fäden bei ihrer Entstehung ausgezogen und weggeführt werden. Diese Einrichtung hat auf ähnliche Verfahren den Vorteil, daß sie dauernd alle in Freiheit gesetzten Fasern wegführt, so daß die Fäden in einem dauernd erneuerten und reinen Medium gebildet werden, als ermöglicht zu einem billigen Preise große Mengen fadenförmige sehr feine Zellulosegebilde herzustellen, die dann gereinigt und versponnen werden können. — Augustin Fallaque hat nachher dieses Verfahren verbessert und beschreibt im österreichischen Patent 55 [illegible] ein neues industrielles Produkt, welches aus einer fadenartigen Masse von künstlicher Seide besteht, welche in der Textilindustrie benutzt werden kann, um wie Baumwolle und Wolle gekrempelt und versponnen zu werden. Nach diesem Verfahren läßt der Erfinder eine Zellulosezusammensetzung durch einen filtrierenden Körper hindurchgehen, der eine große Anzahl außerordentlich feiner Oeffnungen besitzt, beispielsweise durch ein Gewebe. Man erhält auf diese Weise ein Gewirr von Fäden, welches durch die feinen Oeffnungen hindurch in das Fällbad, beispielsweise auf einen durch das Bad hindurchgeführten Riemen ohne Ende fällt. Die gebildeten Fäden sind sehr dünn und liegen ohne Ordnung durcheinander. Nach diesem Verfahren ist es nicht mehr nötig, daß die Fadenmasse regelmäßig und kontinuierlich ist, weiter ist es auch nicht nötig, das Ausgangsmaterial zu filtrieren und den Lösungen die Luftblasen zu entziehen. Es ist ferner ohne Bedeutung, wenn bei den Wandungen von kleinen Oeffnungen des filtrierenden Körpers auch eine gewisse Anzahl sich bei der Fadenbildung verstopft. Wenn die Fäden später für den Spinnprozeß verwendet werden, so wird das erhaltene Fadengewirr einfach gekämmt und dann die Fäden gesponnen, wie dies bei den gewöhnlichen Textilwaren der Fall ist. A. Fallaque benutzt zur Ausfällen ein saures Fällbad, z. B. mit 20 % verdünnte Schwefelsäure. — Alland Bloch (französisches Patent 42[illegible] und belgisches Patent Bloch vom 18. VIII. 1911) stellt ein ähnliches Produkt her, welches er als „künstliche Baumwolle" bezeichnet. In einem schwach alkalischen Bade wird Zellulose gereinigt, dann ausgepreßt und in einer Chlorkalklösung von 2,5 g im Liter gebleicht. Darauf parallel sie ein weiteres Natrium- und Kaliumkarbonatbad, und setzt man Schluß sorgfältig gewaschen und abgeschleudert. Die so zubereitete Zellulose wird dann in Kupferoxydammoniak gelöst und unter Druck filtriert. Die Auslaßöffnungen des Filters sind über dem Zentrum einer Zentrifuge angeordnet. In den Fällring der Zentrifuge gibt man eine große Menge Wasser und zur Unterstützung der Fällung einen Zusatz von Schwefelsäure. In den Fällring ist eine Art Gitter angebracht, dessen Spitzen die Schappe-Fäden zurückhalten sollen, um dadurch ein Verkleben und Verfilzen gebildeter Fasern zu verhindern. — Auch in der britischen Patentschrift 26 030 v. J. 1911 (vom 20. 11. 1911) ist von einem Verfahren die Rede, welches darin besteht, die Kunst-

[illegible] die bei dem bisher üblichen Spinnen und Weben von Kunstseide erhalten werden, in geeigneter Weise weiter zu verarbeiten. Dieser Kunstseideabfall besteht aus Fäden oder Garnen von verschiedener Länge gewöhnlicher Bauart. Der Abfall wird auf der [illegible] maschine bearbeitet, um die Fäden in eine Anzahl einzelner Fasern zu trennen, dann wird er eventl. gezwirnt und durch die Cylinder oder die Vorstrecke genommen, zu einem gleichmäßigen Bande ausgezogen und auf der Flyerspinnmaschine versponnen. Nach [illegible] sollen die erhaltenen Garne ein viel [illegible] Aussehen und Gefühl haben als man es bei Kunstseide gewöhnt ist. Zur Erzeugung besonderer Effekte kann auch in der Weise gearbeitet werden, daß Kunstseideabfall auf das [illegible] eines [illegible] dann Naturfasern wie [illegible] und das [illegible] [illegible] versponnen wird. — Diese Verfahren [illegible] Stapelfaser [illegible], wenn [illegible] sind, infolge der [illegible] der Produkte einer guten Zukunft entgegen. Andererseits wird momentan auch viel daran gearbeitet, die [illegible] und [illegible], und besonders die Ausgaben für Handarbeit bei der Kunstseide-Fabrikation durch verbesserte maschinelle Einrichtungen zu reduzieren. d

Rechtsstreite.

Schappe nouvelle Procell. Der Begründer der italienischen Viskose-[illegible] hatte später eine neue Art des Viskose-Kunstseide erfunden und das Patent der letzteren an die Gesellschaft Schappe nouvelle zur Ausbeutung gesandt. Die italienische Gesellschaft, welche gegen den Erfinder wie gegen die Gesellschaft Schappe nouvelle [illegible] Herausgabe der Patente klagte, wurde mit ihrer Klage abgewiesen und zwar mit der Begründung, daß das Viskose-Verfahren Allgemeingut geworden, die neuen Patente aber Eigentum der Schappe nouvelle-Gesellschaft geworden seien.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39a. E. 16 583. Schicht zum Verbinden von Kautschuk mit Metallen. — Electric Cable [illegible] Company, New Jersey, England. — [illegible] V. 11.

39a. T. 34 358. Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Rohren und anderen Hohlkörpern. — Felten & Guilleaume Carlswerk Act.-Ges., Mülheim a. Rhein. — 25. IV. 12.

39b. F. 34 145. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 20. III. 12.

39b. F. 44 829. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk und [illegible] Substanzen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln u. Elberfeld. — 22. VIII. 12.

39b. M. 47 010. Verfahren zur Herstellung einer beim Schlagen an beiden erwärmten Flächen unter Luftzutritt lederartige Gebilde ausbildenden Masse. — Dr. C. O. H. von Meyendorff, Dresden. — 21. III. 12.

60b. Sch. 47 345. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Karl Schirmer, Frankfurt a. M. — 9. I. 11.

12o. D. 44 [illegible]. Verfahren zur Herstellung haltbarer Acetylcellulose. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 29. VIII. 12.

12o. K. 51 034. Verfahren zum Ausscheiden von Kollodium aus wasserhaltigen Lösungen in Alkohol-Aether u. dgl. — Dr. Konrad Kohlmann, [illegible]. — 19. IV. 12.

39b. K. 51 638. Verfahren zur Gewinnung eines Kautschukersatzes. — Dr. Hermann Kordts, Darmstadt. — 11. VI. 12.

39a. L. 35 993. Verfahren zur Gewinnung eines [illegible], technisch [illegible] aus Zellstoff-Zellulose [illegible]. — Otto Lüdecke, Harburg. — 27. VIII. 11.

28a. M. 48 350. Aus Wachs, Paraffin und Terpentin bestehendes Imprägniermittel für Leder. — Josef Meier, [illegible]. — 8. VII. 12.

28a. T. 17 342. Verfahren zum Appretieren und Färben von Leder aller Art. — Oskar Taubitzer, Wien. — 23. IV. 12.

39b. K. 29 562. Verfahren zum Aufschließen von [illegible] insbesondere Kautschuk unter Zuhilfenahme von Kälte unter dem Gefrierpunkt. — Carl Köhler, Berlin-Wilmersdorf. — 11. XI. 11.

29b. S. 37 390. Verfahren zur Herstellung von metallähnlichen Textilfäden, Geweben u. dgl. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 11. X. 12.

39b. S. 37 498. Verfahren zur Verhinderung einer Verschlechterung von Kautschuk oder anderen Faserstoffen, bei deren Herstellung aërobische Mikroorganismen entweder allein oder in Verbindung mit anderen Organismen verwendet worden sind. — Oswald Silberrad, Buckhurst Hill (Engl.). — 3. I. 12.

39b. F. 34 846. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln u. Elberfeld. — 20. VII. 12.

39b. St. 17 483. Verfahren zur Herstellung von gemusterten Gebilden aus Kunstmassen. Zus. z. Pat. 245 [illegible]. — Hans Stegdon, Berlin. — 10. IX. 12.

39a. M. 45 699. Vorrichtung zum Durchtränken von Dochtgarne mit vorzugsweise in Armkronen gelagerten Wickel oder Bindeschwalben. — [illegible] Kalde & C. m. b. H., Kalbe a. S. — 4. IX. 12.

39a. S. 16 616. Verfahren zur Herstellung fest haftender Ueberzüge von Kautschuk auf Gegenständen aus Eisen oder Stahl. — F. O. [illegible], Kostwell, Württ. — 11. X. 11.

39b. T. 16 232. Verfahren zur Härtung plastischer Massen aus wasserlöslichen Leim, Glyzerin und pulverförmigen Füllmitteln. — Isidor Traube, Charlottenburg. — 24. I. 12.

Erteilungen.

39a. 250 615. Verfahren zum Lösen von Pflanzenfaserwolle in Ammoniaklösung. — C. Gottlieb Dieder, Zürich. — 20. VI. 12.

29b. 250 428. Verfahren zur Herstellung von Textil- und anderen Fäden, Bändern, Films usw. aus Viskose. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. — 16. IX. 11.

41 i. 250 365. Verfahren zum Färben von Zelluloid. — Frederick William Dodson, Tamworth, England. — 27. I. 12.

80 d. 250 521. Verfahren zur Herstellung von Steinholz durch Mischen von Magnesit, Asbest, Talkum, Filz und Farbstoffen und Chlormagnesiumlösung. — Willi Haydt, Berlin-Wilmersdorf u. Albert Arnold, Berlin. — 7. IV. 12.

29b. 250 [illegible]. Verfahren zur Herstellung konzentrierter ammoniakalischer Kupferoxydammoniakzellulose-Lösungen. — Hermann Koethe, [illegible] G. m. b. H., Groß-Auheim. — 14. V. 12.

8 m. 250 447. Verfahren zum Beizen von Faserstoffen, Leder und ähnlichen Produkten. — Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin, Oranienburg. — 27. I. 11.

39 c. 250 434. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin. — 16. I. 11.

12 o. 250 904. Verfahren zur Herstellung von neutralen Zelluloseesterlösungen. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 10. II. 11.

39 d. 250 616. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Zus. z. Pat. 250 [illegible]. — Dr. Leopold Sarason, Berlin-Westend. — 14. VI. 12.

29 d. 250 485. Verfahren zum Herstellen von Seidenersatz. — Bernard Leong, Paris. — 14. VI. 12.

39 a. 250 956. Verfahren zur Herstellung selbstschließender Kautschukgegenstände aus gelochten und vollen Kautschukfellen, die schichtweise zusammengedrückt sind. — H. Degeye & Hamel, Paris. — 31. I. 11.

39 d. 250 616. Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk, von ungesättigten fetten Oelen und deren Derivaten. — Dr. Hans Kloeckner, Berlin-Wilmersdorf. — 21. IX. 12.

22 i. 251 020. Verfahren zur Herstellung von schmiedfähigen, metallschützenden und die Elektrizität leitenden Oelen. — Dr. Leo Ubbelohde, Karlsruhe i. B. — 16. III. 10.

39 a. 251 113. Verfahren zur Herstellung [illegible] Gelatine-[illegible] aus Röhren. — Heraeus und Pfister, [illegible] Act.-Ges., Hanau a. M. — 11. X. 11.

Gebrauchsmuster.

39 a. 532 27[illegible]. Stehender Kalander mit Einrichtung zur Wiedergewinnung des Benzins. — Albert Ebert, Hamburg. — 15. IV. 12.

39 a. 531 657. Vorrichtung zur Herstellung von gelochten Schalldeckplättchen aus Zelluloid. — Holland & Brakmann, Barmen. — 21. IV. 12.

39 a. 53[illegible] 981. Sterilisierbarer Schlauchverschluß für Arbeit und Gummi. — Georg Kaltel, Hildesheim. — 3. IX. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. M. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Herzfeld (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker K. Jentgen (Pirna i. S.), Professor Dr. A. Jungbahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Berlin), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Kassel), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Winkelmann (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Juni 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 12

Die Zelluloidfabrik der Sakai-Zelluloid-Gesellschaft zu Sakai in Japan

Von F. C. Amiri — Deutsch von Dr. Burchard Pinna.

Im Jahre 1908 erhielt der Verfasser von der Familie Mitsui in Japan den Auftrag für den Entwurf und die Errichtung einer Anlage zur Fabrikation von Zelluloid in jenem Lande. Eine lange vorhergehende Erfahrung in dieser und verwandten Industrien in den Vereinigten Staaten hatten gezeigt, daß die bisher angewandten Maschinen und Verfahren bezüglich ihres Verbrauches noch viel zu wünschen übrig ließen, eine solche von praktischem Wert während zwanzig Jahren nicht eingetreten. Dieser Umstand war und ist aller Wahrscheinlichkeit nach der verfehlten Vorsicht der Fabrikanten in der Bewahrung der Geheimnisse zuzuschreiben, so daß infolgedessen Erfinder, Maschinenfabrikanten und Gelehrte in Unwissenheit über die Notwendigkeit der Anwendung ihres Wissens und ihrer Kraft zur fortschreitenden Verbesserung gehalten werden, die ein gesunden Entwicklung jeder Industrie erforderlich ist.

In Anbetracht dieser Tatsachen riet der Verfasser, daß ihm gestattet werden möge, alle Maschinen zu entwerfen, sie in den Vereinigten Staaten bauen zu lassen, alle Gebäude zu entwerfen und die Bauzeichnungen nach Japan zu senden, wo die Arbeit an den Gebäuden fortgeführt werden könnte, während die Maschinen und andere Apparate in Amerika in der Herstellung begriffen wären. Dieser Vorschlag erhielt die Zustimmung der interessierten Parteien und die Arbeit wurde sogleich begonnen. Ein Stab von Zeichnern und Pausern wurde engagiert, und sobald Detailzeichnungen von einer Maschine fertiggestellt waren, wurden diese Zeichnungen zusammen mit den nötigen Beschreibungen den Fabrikanten zur Abgabe von Angeboten übermittelt. Verträge wurden abgeschlossen, die Maschinen gebaut, geprüft und nach Japan gesandt. In derselben Zeit waren Detailzeichnungen aller Gebäude angefertigt und herausgesandt und mit dem Bau begonnen worden.

Zur Errichtung der Anlage hatte die Gesellschaft ein ungefähr 15000 Tsubo (= 21 Morgen oder 5½ ha) umfassendes Grundstück gekauft, das am Yamatoflusse an der nördlichen Grenze der alten Stadt Sakai und genau 8 km von der Kaiserlichen Stadt Osaka gelegen ist. Beträchtliche Schwierigkeiten erfuhr die Feststellung eines Lageplanes infolge der strengen Vorschriften betreffend die Verunreinigung der Ströme durch Fabrik- oder andere Abwässer, nicht aus Gesundheitsrücksichten, sondern zum Schutze der Fische, die einen wichtigen Gegenstand der nationalen Kost bilden. Die Vorzüge des gewählten Lageplanes waren: 1. billiger Transport auf dem Kanal direkt bis zum Sakai-Hafen zu dem Inlandsee; 2. ein reichlicher Angebot ungelernter Arbeiter; 3. gute und unbeschränkte Entwässerung; 4. seine Nachbarschaft mit Osaka, welches die Haupt-Handels- und Fabrikstadt Japans ist, und 5. die Tatsache, daß eine praktisch unbegrenzte Versorgung mit Grundwasser von ausgezeichneter Qualität erhalten werden konnte. Die Nachteile waren: 1. daß der Boden niedrig war und so einen außerordentlich großen Betrag an Füllmaterial erforderte, und 2. die Tatsache, daß das Grundstück als Ostgrenze den 20 Fuß hohen Damm der Nankai-Eisenbahn hatte und daß der einzige Zugang zu der Anlage von der Hauptlandstraße her nur durch einen überwölbten Gang von nur 2,5 m Breite vermittelt wurde, der diesen Wall durchschnitt.

Bei Gebäuden, die allein zur Fabrikation von Zelluloid dienen (mit einer Ausnahme), ist die Anwendung von mehr als einem Stockwerk Höhe nicht ratsam, und da in dem aufgestellten Programm trockne Fundamente verlangt waren, so wurden die Grundmauern praktischer weise in das Niveau des Bodens gelegt, denn da der normale Höhe des Wasserstandes nur wenige Fuß unter dem Niveau lag, war eine Vertiefung bis zu einer irgendwie erheblichen Tiefe, außer mit großen Kosten, unausführbar. Alle Gebäude sind in feuersicherer Fabrikkonstruktion ausgeführt. Die festen Fundamente sind außergewöhnlich massiv; sie werden von Pfahlrosten getragen, und die Wände sind 1½ und 2 Stein stark, alle Steine wurden in einer Mischung aus 1 Teil Portland-Zement und 3 Teilen Sand gelegt. Diese sehr solide Bauart ist auch wegen der Notwendigkeit, sich gegen die Wirkungen von Erdbeben zu schützen, erforderlich, die dort häufig ereignen. Als die Gebäude vollendet waren, wurde eine beträchtliche Zahl von Stößen wahrgenommen, von denen einer, der am 14. August 1909 eintrat, von großer Heftigkeit war und eine Stadt einige 50 Meilen von Sakai zerstörte; aber eine darauffolgende

Untersuchung der Gebäude zeigte, daß sie nicht beschädigt worden waren. Alle Dächer wurden mit Schiefer gedeckt. Nachdem die Gebäude errichtet waren, wurde mit dem Füllen der Angleichung begonnen. Das Füllmaterial bestand aus grobem Sand (Kies), der aus dem Bette des Yamato-Flusses von Hand geschöpft wurde und in kleinen flachen, an von Kulis getragenen Schulterstangen aufgehängten Körben nach der Angleichung gebracht wurde. Da die aufzufüllende Fläche etwa über 11½ Morgen (= 29612 qm) umfaßte und die Höhe 3⅔ m betrug, so waren etwa 109000 cbm Sand notwendig, und diese Arbeit erforderte den größeren Teil eines Jahres. In der Zwischenzeit wurden die Maschinen und inneren Einrichtungen installiert und als die Sandfüllung fertig war, wurden die anderen Rohrleitungen gelegt, Dampf- und elektrische Transmissionsgebäude errichtet, breite Seitenwege zur Verbindung der Erdgeschosse aller Gebäude in gleichmäßiger Höhe wurden angelegt, elektrische Drahtleitungen und innere Röhrenleitungen wurden vervollständigt, und die Anlage war fertig zur Inbetriebnahme.

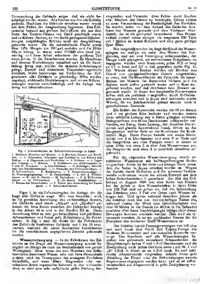


Fig. 1. Uebersichtsplan der Zelluloid-Fabrikanlage in Sakai.
1. Mischen, Waschen und Mahlen. — 2. Mischen, Pressen und Trocknen. — 3. Schneiden, Schneiden und Fabrikation von Röhren und Stäben. — 4. Digerieren und Verdichten. — 5. Polieren. — 6. Lager und Versand. — 7. Körnen. — 8. Zerkleinern von Abfallmaterial. — 9 und 10. Trocknen. — A. Geschäftshaus. — B. Rohlager-, Maschinen- und Tischlerwerkstatt. — C. Versuchs- und Farbmischhaus. — D. Laboratorium. — E. Kraftstation. — F. Salpetersäureanlage. — G. Nitrierungsanlage. — H. Pumpenhaus. — I. und J. Vorratshäuser. — K. und Z. Aborte. — M. Speisehaus. — N. O. P. Vorratshäuser. — Q. Pförtnerhaus. — R. Garderobe, Umkleidehaus. — S. Bureau des Zeitaufsehers. — T. Speicher zur Ausrüstung der Feuerwehr. — V. Schmiedewerkstatt.

Figur 1 ist ein Uebersichtsplan der Anlage, der die Lage aller Gebäude zeigt. Wie man bemerken wird, ist die gewählte Anordnung das rechtwinklige System, die Gebäude sind durch „Alleen" und „Straßen" getrennt, der freie Raum zwischen den Gebäuden beträgt in den Alleen 15 m und in den Straßen 7,5 m. Diese Anordnung führt zu sehr gut beleuchteten und gelüfteten Arbeitsräumen und bietet jede Erleichterung für Feuerschutz. In Fig. 1 sind die direkt für die Fabrikation des Zelluloids bestimmten Gebäude mit 1 bis 10 numeriert, während die durch Buchstaben bezeichneten für die verschiedenen angegebenen Zwecke gebraucht werden.

Wasserversorgung. — In der Fabrikation des Zelluloids ist die Frage der Wasserversorgung sowohl bezüglich der Menge als auch der Beschaffenheit von großer Wichtigkeit. Denn wenn das zum Waschen des Zellulosenitrats bestimmte Wasser sehr viel feste Bestandteile enthält, wird die Transparenz des erzeugten Produktes beeinflußt, und wenn Eisen, Magnesium oder verschiedene Arten organischer Substanz in ihm vorhanden sind, so wird eine sehr auffallende gelbe Färbung hervorgerufen und Versuche, diese Fehler durch Kochen oder Bleichen des Nitrats zu beseitigen, führen zuletzt zu einer Verminderung der Beständigkeit des Produktes. Es wurden daher vor dem Ankauf des Geländes Analysen des Wassers gemacht und dem Verfasser übermittelt, der es als genügend bezeichnete. Das Wasser enthält normal etwas weniger als insgesamt 200 Teile auf 1 Million an festen Körpern und eine ganz geringe Spur Eisen.

Wie mitgeteilt worden ist, liegt der Stand des Wasserspiegels nur wenige cm unter dem Niveau des Bodens, und um eine Versorgung sicherzustellen, die Menge auch genügend, um unerwarteten Ereignissen zu begegnen, wurden zwei Reservoire, jedes 30,5 m lang an 6,1 m breit und 3,7 m tief, gegraben (siehe Fig. 4). Die Wände dieser Becken wurden mit Blöcken aus Granit von pyramidenförmiger Gestalt ausgekleidet, so zwar, daß die Grundflächen der Pyramide die Innenflächen der Mauern des Reservoirs bildeten und die Spitzen nach außen gewandt waren und in Kies eingebettet wurden, und daß überhaupt kein Zement angewandt wurde. In dieser Art hergestellte Futtermauern haben sich als praktisch unangreifbar durch Erdbebenstörungen erwiesen und in Japan sind zahlreiche solche Wände, die vor Jahrhunderten gebaut wurden, noch in guterhaltenem Zustande.

Die Sohlen der Reservoire wurden mit 15 cm feinem und 6 cm grobem Kies bedeckt und wurden mittels einer seitlichen Leitung aus in Beton gelegten schweren Steingutröhren von 40 cm Durchmesser miteinander verbunden, ein Zweig dieser Leitung, der dieselben Dimensionen und gleiche Konstruktion besaß, führte zu der Saugpumpe, welche dicht an der Nordmauer der Kraftstation liegt. Diese Pumpe besteht aus einem Betonschacht von 3 m Durchmesser und etwa 8 m Tiefe und die Saugröhren aller Pumpen treten in diesen in einer Höhe von etwa 2 m über dem Wasserniveau ein, die Saugventile sind etwa 3 m unterhalb desselben angebracht.

Für die allgemeine Wasserversorgung wurde ein stählerner Wasserturm mit halbkugelförmigem Boden vorgesehen; dieser ist der erste und einzige Turm dieser Art, der bisher in Japan errichtet worden ist. Wegen der Gefahr durch Erdbeben und die schweren Taifune, welche vorkommen, wurde bei seinem Entwurf mit dem hohen Sicherheitsfaktor 6 gerechnet. Zur Zeit des Erdbebens im August 1909 war eine Rotte von Nietern bei der Arbeit in dem Wasserbehälter in einer Höhe von 120 Fuß und sie geben an, daß die Schwankung des Behälters etwa 3 Fuß von Osten nach Westen betragen hat. Und später während desselben Jahres, als der Behälter noch leer war, trat ein heftiger Taifun ein, während dessen der Wind eine Geschwindigkeit von über 80 Meilen in der Stunde (= 40,5 m in der Sekunde) erreichte, aber keine Beschädigungen infolge einer dieser Störungen konnten entdeckt werden. Dies wird als interessant erwähnt, da es ein praktischer Beweis für die Festigkeit des modernen Stahl-Wasserturms ist.

Der Behälter hat ein Fassungsvermögen von 160 cbm und wird durch eine 8×10 Zoll Triplex-Pumpe mit direktem Motorantrieb und automatischer Kontrolle versorgt. Das Standrohr und alle Wasserleitungen bestehen aus galvanisch verzinktem Schmiedeeisen, die Hauptleitungen haben 8 und 6 Zoll Durchmesser und die Zweigleitung nach jedem Gebäude außer nach Nr. 1 und „E" 4 Zoll, in diesen ist sie 6 Zoll stark. Es sind zahlreiche Absperrventile vorgesehen, mittels deren jede Abteilung der Haupt- oder der Nebenleitungen zwecks Reparaturen abgesperrt werden kann, und es ist selbstverständlich ein Absperrventil in jeder Zweigleitung vorhanden.

Derjenige Teil des Wasservorrats, der zum Waschen der Nitrocellulose gebraucht wird, wird zur Entfernung jeweils suspendierter fester Substanzen durch zwei große Filterpressen geleitet, die mit Quarzsand gefüllt sind.

An verschiedenen Stellen in der Anlage sind Schlauchkästen aufgestellt. Die Hydranten sind unmittelbar hinter jedem dieser Kästen angebracht und der Schlauch, von dem jeder Kasten 30 m von 7 cm Durchmesser mit 3 cm Tülle enthält, ist immer damit verbunden. Diese Kästen sind so angeordnet, daß wenigstens zwei Strahlen auf jedes Gebäude abgegeben werden können und für einige

Fig. 3. Gesamtansicht von Süden.

Gebäude, wie die Häuser 9 und 10, sind drei oder vier Strahlen verfügbar. Alle Gebäude sind vollkommen geschützt durch ein automatisches Sprengsystem.

Im Falle eines Feuers kann das Wasser 10 Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von etwa 23 cbm in der Minute und von 9 cbm unbeschränkte Zeit lang entnommen werden, wobei der Druck automatisch konstant auf 8,8 kg auf 1 qcm erhalten wird.

Kraftanlagen. — Die Kraftstation, das Gebäude „E", Figuren 4 und 5, ist ein Betonstein- und Eisenkonstruktion von 24 m Länge und 28 m Tiefe, der Kessel- und der Maschinenraum sind durch eine Ziegelstein-Brand-

Fig. 5. Nitrier-, Wasch- und Trockenhäuser.

mauer getrennt. Der Kesselraum ist 24 m lang bei 12 m Tiefe, die Höhe bis zu den Grundsehnen der Dachträger beträgt 10,7 m. Die Dampfanlage besteht aus vier Wasserröhrenkesseln von je 200 Pferdekraft in doppelter Aufstellung und unmittelbar hinter dem Kessel ist ein steinerner Rauchkanal, der direkt zu dem Sparer und dann zu dem stählernen Schornsteinkamin führt, welcher von ordnungsgemäßer Anlage und Konstruktion ist, 45 m Höhe und einen Zughebel von 1,80 m Durchmesser hat.

Die Hauptdampfrohre von jedem Kessel sind mit automatischen Rückschlag-Absperrventilen versehen und führen zu dem stählernen Dampfhauptrohr, welches 35 cm Durchmesser hat und von Konsolen getragen wird, die an der Brandmauer befestigt sind. An einem Ende ist der Durchmesser des Hauptrohres auf 15 cm vermindert, an welchem Punkte eine T-Verbindung Dampf für die Bedürfnisse des Krafthauses abgibt, und außerdem ist ein Reduktionsventil vorhanden, mittels dessen der Druck auf etwa 5½ kg auf das qcm für den allgemeinen Fabrikbedarf reduziert wird, während der Kesseldruck etwa 9 kg auf dasselbe beträgt, wenn erforderlich, mit Ueberhitzung. Am Nordende des Kesselraumes stehen drei Speisepumpen, von denen eine in Reserve gehalten wird.

Ein Geleis der Eisenbahn, die später beschrieben werden soll, läuft die volle Länge des Raumes vor den Kesseln entlang und dient zur Entfernung der Asche, zwischen dem Schornstein ist ein mit Eisenplatten bedeckter Gang angelegt, in welchem die Abdampf- und andere

Fig. 4. Salpetersäureanlage und Kraftstation.

Röhren verlegt sind. Die Kohlenbunker sind an der Außenseite der Kesselhausmauer erbaut und sind so konstruiert, daß die Kohle durch ihre Schwere auf den Fußboden des Kesselhauses fällt. Sie werden mittels einer hochgelegenen Bahn versorgt.

Fig. 6. Westliches Ende der Kraftstation, das Feuerungsgleis zeigend.

Die Kraftzeugungsanlage besteht aus drei einzelnen Dynamos von je 125 Kilowatt, die Maschinen kondensieren hintereinandergeschaltet und sind direkt mit den Generatoren verbunden, die Spannung beträgt direkt 220 Volt. Diese Dynamos und die Schalttafel, die aus drei Haupt- und sechs Verteilungsschaltbrettern besteht, sind in einem Raum von 24 m Länge zu 13,7 m Breite und 9 m Höhe (bis zu den Grundsehnen der Deckenträger) enthalten. Ein 15 Tonnen-Kran, der eine Spannung und Bewegung gleich der Weite und Länge des Raumes hat, ist auch vorgesehen, und in einer Ecke des Raumes ist eine mit Stahl bedeckte Oeffnung von 3,4×3,4 m, durch welche sämtliche Materialien aus dem Keller heraufgezogen werden können. In einer gegenüberliegenden Ecke des Raumes ist eine rechteckige Oeffnung, durch welche die Akkumulatoren der hydraulischen Anlage hervorragen.

Im Keller sind drei Dampfstrahlkondensatoren, eine Verbund-Feuerlöschpumpe, die eine Leistung von 7250 l in der Minute bei einem Druck von 8,8 kg auf 1 qcm

haben, zwei durch Motore angetriebene hydraulische Pumpen und den ebenfalls durch Motore angetriebenen Luftkompressoren aufgestellt.

Dampfzuführung und Kraftübertragung. — Die Anlage der Dampfzuleitung besteht aus in Zement eingebetteten Stahlmasten, die auf Betonpfeilern stehen; die Masten sind an den Spitzen durch angenietete stählerne Träger verbunden, und die Rohre wurden durch Schellen oder Bügel gehalten, die an den Trägern und an den Spitzen der Masten befestigt sind. Das Rohr ist durch eine Asbest-Magnesiaumhüllung isoliert, die bandagenartig mit Hanfgewebe, das mit Asbestfarbe bestrichen ist, umwickelt ist, und gegen Regen durch verzinkte eiserne Decken von halbkreisförmigem Querschnitt geschützt, die mit Steinkohlenteer überzogen sind. Die durchschnittliche Spannweite zwischen den Masten beträgt etwa 6 m, die Höhe etwa 5 m. Das Kondenswasser wird an geeigneten Punkten mittels automatischer Klappen entfernt. Das Rohr wechselt in den Stärken von 5 Zoll (12,7 cm) in den Hauptleitungen bis zu 2 Zoll (5,1 mm) in einigen der Zweigleitungen, die Gesamtlänge der äußeren Zuführungsleitungen beträgt ungefähr 370 m. Ausdehnungs-Verbindungsstücke sind in geeigneten Zwischenräumen in die Rohrleitungen eingefügt, und es sind auch den Bedürfnissen entsprechend Absperrventile bei jedem Gebäude und an verschiedenen Punkten an den Hauptleitungen vorhanden.

Die Stahlmasten, welche die Dampfzuführungsleitungen tragen, dienen auch zur Aufhängung der elektrischen Leitungsdrähte. Aus Stahlwinkeln hergestellte Isolierstützen sind mit Klammern an den Masten befestigt und die Isolatoren werden auf diese Stützen aufgesetzt. Die Hauptschalttafeln, durch welche der Strom in jedes Gebäude eintritt, sind in asbestausgeschlagenen Kästen an den Außenwänden befestigt, und alle Ströme in jedem Gebäude werden durch diese Schalttafeln kontrolliert. Alle Motore sind von vollständig geschlossenem Typus, und praktisch ist aller Leitungsdraht, besonders in Gebäuden, in denen irgendwelche Feuersgefahr durch Kurzschluß oder Funken entstehen könnte, in Blei eingeschlossen, die Bleiüberzug ist in geeigneter Weise geerdet.

Japan hat keinen Feuerversicherungsbehörden, aber die Regierungsvorschriften bezüglich elektrischer Leitungsdrähte sind, soweit überhaupt vorhanden, strenger als diejenige der Feuerversicherungsämter der Vereinigten Staaten von Nordamerika, die in einigen Punkten so rationell sind, und sind ebenso unveränderlich wie die Gesetze der Meder und Perser, unbekümmert darum, welche Bedingungen oder Umstände vorliegen.

Hydraulisches System. — In der Fabrikation des Zelluloids ist die Frage des hydraulischen Drucks sehr wichtig, weil diese Kraft bei verschiedenen damit verbundenen Operationen gebraucht wird. Bei dieser Anlage wurde ein doppeltes System ausgewählt, nämlich ein Niederdrucksystem, das mit 35 kg auf 1 qcm arbeitet und zum Füllen und Schließen der Pressen dient, und ein Hochdrucksystem, das mit 245 kg auf 1 qcm arbeitet, mittels dessen der Arbeits-Enddruck ausgeübt wird. Der Druck wird durch zwei im Keller der Kraftstation aufgestellte Pumpen geliefert, welche wir im vorstehenden bereits erwähnt haben. Dieses sind horizontale, von Motoren angetriebene doppeltwirkende Pumpen mit einem Triebkreuzkopf, jede Pumpe hat einen Hochdruck- und einen Niederdruckzylinder. Sie werden mit 65 Umdrehungen in der Minute angetrieben, bei welcher Geschwindigkeit der Niederdruckzylinder 63,5 l in der Minute bis 35 kg auf 1 qcm und der Hochdruckzylinder 20,5 l in der Minute bis 245 kg auf 1 qcm liefert. Der Druck wird durch zwei Akkumulatoren aufrechterhalten, der Block des Niederdruck-Akkumulators hat 35,5 cm im Durchmesser und eine nutzbare Hebhöhe von 3,7 m, während der Block des Hochdruck-Akkumulators einen Durchmesser von 14 cm und dieselbe Hubhöhe hat. Die Hubhöhe der Akkumulatoren wird mittels automatischer Steuerventile kontrolliert, welche bewirken, daß die Pumpen leerlaufen, wenn die verlangte Hebhöhe erreicht ist, und es sind auch automatische Ausschalter vorhanden, mittels deren die Motoren angehalten werden, wenn die Steuerventile nicht ansprechen. Für den Fall, daß diese beiden Hilfsmittel versagen, enthalten die Kolben der Akkumulatoren Durchgänge, durch welche das Wasser austreten kann, wenn sie einen gewissen Arbeitshub überschreiten sollten. Die hydraulischen Hauptrohrleitungen sind mit Rückschlagventilen ausgestattet. Alle Absperr- und Reduzierventile sind aus Bronze und alle Ausrüstungsgegenstände wie Kniestücke, T-Stücke, Kupplungen usw. sind aus Stahl. Unter gewöhnlichen Umständen hat eine dieser hydraulischen Pumpen ausreichende Leistungsfähigkeit für den Bedarf der Fabrik, aber zu gewissen Zeiten werden beide Pumpen in Gang gehalten, um eine konstante Versorgung sicherzustellen, falls eine von beiden eine Störung erleidet.

(Fortsetzung folgt.)

Die in Deutschland patentierten Vorrichtungen zum Imprägnieren des Holzes mit Konservierungsmitteln und Farbstofflösungen.

Zusammengestellt von Dr. R. Hofer.

(Mit 8 Abbildungen.)

Im folgenden sei ein Ueberblick über die in Deutschland patentierten Vorrichtungen gegeben, die zum Behandeln des Holzes mit Konservierungsmitteln und Farbstofflösungen dienen sollen.

Diese Vorrichtungen lassen sich in drei Kategorien einreihen. Die erste betrifft die Vorrichtungen, bei denen das Holz in geschlossenen Räumen von allen Seiten mit dem Imprägniermittel behandelt wird, und bestehen diese Vorrichtungen aus Gefäßen oder Kesseln, in denen das Gut von den anzuwendenden Flüssigkeiten oder deren Dämpfen umspült wird. Die zweite Art von Imprägniervorrichtungen gestattet lediglich den Zutritt bezw. Austritt des Imprägniermittels von der Stirnseite des Holzes (Langholzes) aus. Die letzte Kategorie umfaßt alle diejenigen Vorrichtungen, die durch andere Einrichtungen als sie die Apparate der beiden ersten Gruppen aufweisen, gekennzeichnet sind.

Der skizzierten Einteilung folgt der untenstehende Bericht.

I. Vorrichtungen zur Imprägnierung von Holz, in denen das Imprägniergut in geschlossenen Räumen von allen Seiten der Einwirkung des Imprägniermittels ausgesetzt wird.

Das älteste hier in Betracht kommende Patent (D. R. Patent Nr. 10423 John B. Blythe in Bordeaux) betrifft Neuerungen an einer mit Imprägnierkesseln ausgestatteten Anlage. Die Einrichtung dieser Anlage werde zugleich mit dem Arbeitsgange und an Hand der Fig. 1—3 erläutert. Das Imprägniermittel (Teer, Oel oder dgl.) gelangt aus dem Behälter A durch das Rohr 1 zu den

Meß- oder Füllapparat B und sodann durch die Rohre 6 und 7 in den Kessel E. Aus dem Dampfkessel strömt Dampf in den Ueberhitzer D und aus diesem in überhitztem Zustande durch Rohr 8 in den Ejektor und Spannungshahn F, von dem aus er in das konisch erweiterte Mundstück des Auslaßrohres 9 gelangt; das Saugrohr 10 des Ejektors tritt in den Kessel E ein und reicht bis nahe auf dessen Boden. Beim Strömen des Dampfes durch F und 9 entsteht in F ein Vakuum, das

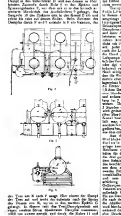


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

den Teer aus E nach F saugt. Hier nimmt der Dampf den Teer auf und treibt ihn aufwärts nach der Spitze des Domes von E, wo er in den zweiten Ejektor G gelangt. In diesem tritt das Teer-Dampfgemisch mit einem zweiten Strom überhitzten Dampfes zusammen, wird von neuem erteilt und durch die Rohre 11 und 12 in den bezw. die Zylinder getrieben. In letztere tritt es oben in Schaumform ein und verteilt sich zwischen den in den Zylindern untergebrachten Hölzern, die es gehörig durchtränkt. Das Gemenge von Dampf, Teer und aus dem Holz ausgetretenem Saft gelangt durch die Rohre 13, 14, 15 und 7 in den Kessel E zurück, wo es von neuem mit Teer oder dgl. gemischt wird und auf dem beschriebenem Wege in die Zylinder zurückgeht. Der höhere Druck des überhitzten mit Teer gemischten Dampfes bewirkt die kontinuierliche Zirkulation. Ist das Holz in H genügend imprägniert, so stellt man die Hähne 12 so um, daß das Teer-Dampfgemisch in einen zweiten Zylinder eintreten kann usw.

Transportabel ist der Holzimprägnierungsapparat von Felix Löwenfeld in Wien (D. R. Patent Nr. 34577). In diesem Apparat werden die Hölzer erst mit Dampf ausgelaugt und sodann vor dem Behandeln mit der Imprägnierflüssigkeit (z. B. Chlorzinklösung) evakuiert. Dementsprechend besteht die Apparatur aus einem Dampferzeuger, einer Luftpumpe, Flüssigkeitspumpe und einer Anzahl von Imprägnierkammern. Jede dieser letzteren weist einen mit gemeinschaftlichen Leitungsrohren kommunizierenden Deckel und ein fahrbaren, dicht mit dem Deckel zu verbindender Hinterteil (Gefäß) auf. Jeder Kammerdeckel besitzt in der Rohrleitung nach der Luftpumpe ein Schwimmerventil, das auch mit der Hand gestellt werden kann, so daß mit Hilfe der Luftpumpe in die Kammern gesaugte Flüssigkeit schließlich das Ventil schließt. Die zu imprägnierenden Schwellen oder dgl. werden lose in die auf Rädern (mit Spurkränzen) ruhenden Gefäße (Kammern) eingeschichtet. Nach erfolgter Imprägnierung können die Kessel von den die Wagen aufnehmenden kurzen Geleisen mittels einer Schiebebühne auf das nach dem Schwellenlagerplatz führende Geleise geschafft werden. Erst werden die Hölzer gewöhnlich eine Stunde lang mit Dampf von 1.5 Atm. Ueberdruck ausgelaugt, dann werden die Kessel eine Stunde lang auf 60 cm Quecksilbersäule evakuiert und sodann läßt man die Chlorzinklösung drei Stunden lang bei 7 Atm. auf die Hölzer in den Kesseln einwirken. Da also die Gesamtoperation eines Kessels 5 Stunden dauert, so wendet man 6 Kessel an. In einem wird gedämpft, in einem evakuiert und in drei anderen (drei Stunden lang) imprägniert, während der sechste Kessel beschickt oder entleert wird. In jeder Stunde läßt man durch die Ventile die Imprägnierflüssigkeit aus dem Kessel, der bereits drei Stunden zur Imprägnierung gedient hat, in den evakuierten treten, während der Dampf aus dem ersten in den frisch beschickten Kessel tritt usw.

Aus der Patentschrift Nr. 102645 (Joseph Bleibinhaus in Kirchanschöring und Alois Pettendorfer in München) lernen wir eine Imprägnierkesselanlage kennen, die aus einem Imprägnierraum, einem Heizraum und einem neben beiden angeordneten Behälter für die Imprägnierflüssigkeit besteht. Die Größe der drei genannten Räume ist so bemessen, daß die in dem Behälter verfügbare Flüssigkeitsmenge zur Füllung des beschickten Imprägnierraumes genügt. Letzterer ist aus dem oberen Teil der Anlage gebildet und steht zwecks Füllung mit Flüssigkeit und Entleerung durch verschließbare Oeffnungen mit dem Flüssigkeitsbehälter und zum Zwecke der Erhitzung nach der Beschickung mit dem Heizraum durch verschließbare Oeffnungen in Verbindung. Um im Imprägnierraum Vakuum erzeugen zu können, kann der erstere mit einer außerhalb befindlichen Luftpumpe verbunden werden. Ein am Dampfdom vorgesehenes Ventil ermöglicht durch die nach dem Flüssigkeitsbehälter führende Rohrleitung die Abführung der sich entwickelnden Dämpfe und wird hierdurch eine Vorwärmung der noch im Behälter während der Imprägnierung enthaltenen Flüssigkeit und eine Druckregulierung im Imprägnierraum ermöglicht.

Während bei dieser Ausführungsform der Heizraum teils vom Imprägnierraum, teils vom Flüssigkeitsbehälter umgeben ist, ist bei der den Gegenstand des Zusatzpatentes Nr. 106518 bildenden Anlage der Heizraum nur von dem Flüssigkeitsbehälter umgeben. Sonst ist die Einrichtung die gleiche wie die vorbeschriebene.

In dieser verbesserten Anlage gehen die Feuergase während des Vorwärmens der Imprägnierflüssigkeit und

der damit gleichzeitig verbundenen Beschickung des Imprägnierraumes durch das Feuerrohr und unter dem Herdraum zurück, worauf sie durch einen Kanal und den Fuchs abziehen. Es wird durch diese Ausführungsform eine Ersparnis an Raum und eine bessere Ausnutzung des Brennstoffes bewirkt.

Um Stöße beim Einpumpen der Imprägnierflüssigkeit in den Imprägnierkessel und damit eine Zerstörung der Zellenwände des Holzes zu vermeiden, schaltete Joseph Lybrand Ferrell in Philadelphia (D. R. P. Nr. 114276) zwischen dem mit aushebbarem Böden und einem Dampfmantel ausgestatteten Imprägnierkessel und der Pumpe einen Apparat (Akkumulator) ein, der aus einem Zylinder besteht, dessen Kolben nach Maßgabe des zu erzeugenden Druckes, z. B. durch Gewichte, bleibend belastet ist. Die in den Imprägnierkessel einzuführende Flüssigkeit wird nun zunächst in den Zylinder des Akkumulators gepumpt und gelangt von hieraus erst in den Kessel. Mithin kann der Druck in dem Kessel niemals größer als die Belastung des Akkumulators werden.

Um einem Sinken des Druckes im Kessel unter die vorbestimmte Grenze vorzubeugen, ist in das den Akkumulator mit dem Kessel verbindende Rohr eine Vorrichtung, etwa ein Ventil, eingeschaltet, das sich gegen den Kessel hin selbsttätig öffnet, sobald der Druck im Kessel geringer als der im Akkumulator wird.

Nach Art des Filtrierens und im kontinuierlichen Strome wird eine Flüssigkeit durch die Fasern des Holzes unter Hochdruck in der Vorrichtung gleichmäßig hindurchgetrieben, die Georges Frédéric Lebioda in Paris im Jahre 1896 durch das D. R. Patent Nr. 97578 geschützt wurde.

In dieser Vorrichtung ruht das zu imprägnierende Holzstück auf einer auf einem Gerüst vorgesehenen, in regelmäßigen Abständen mit Durchlochungen versehenen Platte, die einen Flanschring zur Aufnahme eines Zylinders besitzt. Der nicht zu hohe Zylinder ist mit einem Ablaßhahn ausgestattet und trägt an seinem oberen Rande einen zweiten Flanschring, in dem Schraubenbolzen gelenkartig angeordnet sind. Auf den letztgenannten Flanschring wird der (untere) Flanschring eines hohen Zylinders nach Zwischenfügung eines Dichtungsringes aufgesetzt und mittels der gelenkartigen Schrauben festgeschraubt.

Der zuletzt genannte Zylinder ist oben durch eine Kalotte geschlossen, in der sich ein Mannloch, ein Lufthahn, ein Sicherheitsventil und ein Tragring angeordnet finden. Der obere Teil dieses Zylinders steht durch ein mit Hahn versehenes Rohr mit einer Hochdruckpumpe in Verbindung, welche die Imprägnierflüssigkeit in den Zylinder hineinpreßt.

Um das zu imprägnierende, rindenbehaftete Holz in den Apparat einzusetzen, hebt man den oberen Zylinder ab, stellt das Holz auf die durchlochte Platte und verschließt die nicht vom Holz bedeckten Oeffnungen dieser Platte durch Holzpfropfen. Alsdann bringt man zwischen das Holz und die innere Wandung des unteren Zylinders einen Kitt oder einen schmelzbaren, beim Erkalten erhärtenden Körper zwecks Bildung eines dichten Abschlusses. Dann wird der hohe Zylinder aufgesetzt und festgeschraubt.

Alsdann wird mit Hilfe der Pumpe die Imprägnierflüssigkeit in den Raum zwischen Holz und innerer Zylinderwandung gepreßt. Die Flüssigkeit dringt unter dem Druck auch in das bekittete Holz ein, verdrängt den Holzsaft und fließt durch die Oeffnungen der Platte, auf die der Holzstamm aufgesetzt ist, ab.

Ferner ordnete Lebioda einen hoch und tief einstellbaren Untersatz von der beschriebenen Vorrichtung an, der einerseits zum Auffangen der aus der Bodenplatte austretenden Flüssigkeit druckdicht an die Bodenplatte angeschlossen werden kann, falls das Imprägnieren bei abgenommenem Mannlochdeckel von unten aus geschehen soll (D. R. Patent Nr. 98513). Auch sah er einen Ringkanal im Ringflansch der Bodenplatte vor; in diesem Kanal wird ebenso wie unter die Bodenplatte Dampf eingelassen, um die erhärtete Schicht zu erweichen. Man braucht dies dann nicht mit heißem Wasser, wie bisher, durchzuführen.

Weiterhin ist hier die Vorrichtung Lebiodas zu nennen, die den Gegenstand des D. R. Patentes Nr. 118427 bildet und zum kontinuierlichen Imprägnieren von Langhölzern bestimmt ist.

Es besteht aus einem Zylinder, der horizontal auf einem Gestell angeordnet ist und an seinen beiden Stirnseiten mit Ringflanschen für je einen Deckel ausgestattet ist. Innen im Zylinder ist eine Dampfschlange vorgesehen, ebenso sind darin drei Gleitschienen für die Gleitrollen des die Hölzer tragenden Gestellwagens angeordnet. Die beiden Deckel sind durch Scharniere mit dem Zylinder verbunden und lassen sich durch Scharnierbolzen mit den Ringflanschen fest verbinden. Jeder der beiden Deckel besitzt 4 zylindrische Erhöhungen, die in Rohre auslaufen, in denen an einem Ende mit Schraubengewinde versehene Spindeln angeordnet sind. Letztere sind mit Handrädern ausgestattet, nach außen durch Stopfbüchsen abgedichtet und das mit Schraubengewinde versehene Ende jeder Spindel greift in Futterstücke ein, so daß durch Drehen der Handräder die Spindeln bewegt werden können. Mit Ringwulsten greifen die Spindeln in die Böden von Kolben ein, die genau in die zylindrischen Erhöhungen der Deckel hineinpassen. Die Wandungen der Kolbenzylinder sind mit Oeffnungen und die Böden ebenfalls mit Oeffnungen zum Ein- und Austritt der Flüssigkeit versehen. Die Kolben weisen vorspringende Ränder zur Aufnahme von eingeschraubten Platten und zum Eingriff in Dichtungsmuffen auf. Die am besten aus Stahl angefertigten Platten enthalten Bohrungen, die von ringförmigen Schneiden umrahmt sind. Die Schneiden sollen in die Stirnflächen des Holzes eindringen, sie festhalten und ein gutes Abdichten der Ein- und Austrittsstellen gewährleisten.

Die zu imprägnierenden Hölzer werden auf den Gestellwagen gebracht, deren Fächer der Anordnung und Anzahl der Oeffnungen in den Platten entsprechen.

Dann werden nach Oeffnung eines Deckels die Wagen in den Imprägnierzylinder eingefahren, der erstere geschlossen und alsdann werden die Kolben soweit gestellt, bis die Schneiden sich in das Holz einbohren, worauf man Imprägnierflüssigkeit in der Längsrichtung der Fasern unter Hochdruck durch den Zylinder leitet. Zweckmäßig wird die Richtung des Flüssigkeitsweges gewechselt. Auf diese Weise soll die Imprägnierung vollständig und schnell auch bei sehr harten und frischen Hölzern von stärkstem Durchmesser sein.

Ein anderer Apparat Lebiodas zur Imprägnierung von Langhölzern in kontinuierlichem Strome ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Behälter an seinem einen Ende durch einen Deckel geschlossen ist, der mit einer Anzahl in glockenartige Schneiden auslaufenden Rohren ausgestattet ist, und an seinem anderen Ende durch einen Deckel unter Vermittlung von besonderen Einsätzen derart geschlossen ist, daß eine entsprechende Anzahl von mit Kolben ausgerüsteten und ebenfalls in glockenartige Schneiden auslaufenden Rohren unter der Wirkung eines Druckmittels verschoben werden, gleichzeitig jedoch zum Ein- und Austritt der Imprägnierflüssigkeit dienen können (D. R. Patent Nr. 114277).

Zu diesem Zwecke bilden die Einsätze und der Deckel am einen Ende des Behälters drei verschiedene Räume, deren äußerer zum Einführen der Imprägnierflüssigkeit in das Holz, der mittlere zum Verschieben des Kolbens in der anderen Richtung dient. Am anderen Ende des Kessels bildet der zweckmäßig scharnierartig

aufgehängte und durch Schraubenbolzen gesicherte Deckel gemeinsam mit einem Einsatzwerdung einen Hohlraum, der der Imprägnierflüssigkeit auch von dieser Seite her durch das Holz hindurchzudrücken gestattet und nach Lösen der glockenartigen Schneiden auf der anderen Seite unter Benützung eines Druckmittels das Lösen des imprägnierten Holzes von den Schneiden bewirkt.

Infolge dieser Einrichtung wird das Holz nicht nur am Umfange, sondern auch im Kern imprägniert, ganze Stämme vom stärksten Durchmesser und jeder Länge können und zwar in frischem oder trockenem Zustande imprägniert werden. Um das Füllen und Entleeren der beschriebenen Vorrichtung leicht und schnell zu gestatten, hat Lebioda sodann zwischen dem Vorratsbehälter und Imprägnierbehälter einen Rohrschieber angebracht, der in seiner einen Endstellung beide Behälter miteinander verbindet und in der anderen Endstellung gegeneinander absperrt (D. R.-Patent Nr. 144483).

Zur Vorschiebung aus einer in die andere Endstellung läßt man dann aus der für die Erzeugung des Hochdruckes erforderlichen besonderen Leitung Druckflüssigkeit auf die eine oder andere Seite eines Hilfskolbens wirken, der in einem besonderen Zylinder beweglich und mit dem Rohrschieber verbunden ist.

Ferner (vergl. D. R.-Patent Nr. 129197) verbesserte Lebioda den erstbeschriebenen Imprägnierapparat in der aus folgendem ersichtlichen Weise.

In jedem der Deckel sind so viel Durchbrechungen angeordnet, als Holzstücke imprägniert werden sollen. In jeder dieser Oeffnungen ist von innen her ein Rohr 1

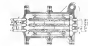



Fig. 4.

(vergl. Fig. 4) eingeführt, das zweckmäßig mit Hilfe eines Flansches oder durch eine konische Ineinanderfügung befestigt ist. In dem Rohr 1 (aus Stahl oder einem anderen geeigneten Metall) bewegt sich ein Kolben, dessen Stange der ganzen Länge nach durchbohrt ist und am inneren Ende eine Glockenschneide 3 trägt. In der Nähe ihres Endes wird die Kolbenstange beiderseits durch Brennringe geführt, die mit Lederringen eine Dichtung darstellen.

Das Rohr ist innen im Imprägnierzylinder durch eine Mutter 8 geschlossen, durch die die Kolbenstange hindurchgeht. Eine das Rohr 10 abschließende Mutter ist auf das andere Ende des Rohres 1 aufgesetzt. Die Kolbenstange tritt mit ihrem hinteren Ende in den Hohlraum des Rohres 10 ein. Je nachdem man die Imprägnierflüssigkeit durch 11 oder 12 in das Rohr 1 eintreten läßt, wird der Kolben vor- oder rückwärts bewegt, wodurch die Schneiden entweder in das Holz eingetrieben oder in ihm gelockert werden.

Die Oeffnung 13 gestattet der Imprägnierflüssigkeit Eintritt in das Rohr 10, von wo aus sie durch die Kolbenstangenbohrung in das Holz gepreßt wird.

Alle Rohre 1 stehen unter sich in Verbindung und zwar an drei verschiedenen Stellen. Erstens sind sämtliche Räume vor den Kolben, in die die Oeffnungen 12 führen, durch ein Rohrsystem miteinander verbunden, ferner die Räume hinter den Kolben und endlich die Hohlräume der Rohre 10.

Jedes der drei Rohrsysteme wird von einem Verteilungsbehälter aus gespeist, die wiederum die Flüssigkeit durch Rohre zugeführt erhalten.

Ist der Apparat mit Hölzern beschickt und der Deckel geschlossen, so läßt man aus dem obengenannten Behälter Imprägnierflüssigkeit zufließen, so daß die Flüssigkeit durch die Oeffnungen 11 hinter jeden Kolben tritt und die Glockenschneiden in die Stirnfläche des Holzes treibt. Alsdann läßt man durch eine am Boden vorgesehene Vorrichtung die Flüssigkeit in den Behälter einfließen, schließt den Lufteinlaß und öffnet das mit Druckleitung in Verbindung stehende Ventil des Behälters, alsdann beginnt der Druck im Zylinder zu wirken.

Zunächst beginnt man mit der Injektion von einem Ende des Apparates aus.

Die Flüssigkeit durchdringt das Holz und fließt durch das geöffnete Abflußventil der anderen Seite ab. Alsdann wechselt man eventuell die Imprägnierungsrichtung. Nach vollkommener Imprägnierung entleert man den Apparat, öffnet den Lufteinlaß und schließt den Druckeinlaß.

(Fortsetzung folgt.)

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

Von H. Jentgen, Hilchenbach i. B. (Fortsetzung.)

Als Fällbad gebraucht man am besten ein solches mit einem Gehalt von 36—40 Prozent festem Aetznatron, wobei man auf 50 Kilo Aetznatron 16 Kilo Zucker zugibt. Da die Fäden einen großen Teil Flüssigkeit aus dem Fällbade mitnehmen, muß man bei der Anordnung der Fadenführer dafür Sorge tragen, daß die abgestrichene Flüssigkeit wieder in das Fällbad zurückfließen kann; den verloren gehenden Teil ersetzt man zweckmäßig durch ständiges Zufließenlassen von frischem Fällbad.

Die Erwärmung des Fällbades auf 50—55 Grad erreicht man am einfachsten dadurch, daß man über den Boden des Fällbadbehälters einige Dampfrohre legt. Doch haben diese den Uebelstand, daß sie beim Reinigen des Fällbades von Fadenresten sowie beim Entfernen des durch den Fällprozeß ausgeschiedenen Kupfers sehr hinderlich sind. Man setzt deshalb den ganzen Fällbadkasten in ein Wasserbad, das man gewissermaßen auf die oben angeführte Art und Weise heizt. Man muß aber acht geben, daß die Temperatur des Fällbades auf keinen Fall 60 Grad übersteigt, da sonst die Fäden „verbrennen" und sämtliche Kapillare umgewechselt werden müssen. Nach einem neueren Patent der Hanauer Kunstseidefabrik will diese Firma das Erwärmen des Fällbades ergänzen oder ersetzen durch ein Erwärmen der Zelluloselösung im Masseaufführungsrohr. In Wirklichkeit dürfte dieses Verfahren aber wenig Wert haben. So entnehme ich noch folgenden Fällen aus meiner Praxis. Bei Beginn der kalten Jahreszeit hatte ich durch einen Raum, der sonst nicht geheizt wurde, Druckleitungen legen lassen. Von dieser Zeit an traten Inkrustierungen und Klumpen und Gerinnselbildungen in den Leitungen auf, die zu Verstopfungen Anlaß gaben und den Betrieb außerordentlich störten, bis sich schließlich herausstellte, daß das Dampfrohr zu nahe an ein Rohr gelegt worden war,

durch welches die Lösung zur Spinnmaschine gedrückt wurde. Trotz der schärfsten Kontrolle wird es wohl kaum zu vermeiden sein, daß das Zuführungsrohr nicht zuweilen zu stark erhitzt wird; die Folge ist alsdann eine Koagulation und ein Verstopfen des ganzen Rohres. Besonders angenehm ist es aber weder für den Betriebsleiter noch für die Arbeiter, ein gefülltes Rohr abzumontieren und zu reinigen, ganz abgesehen von der unangenehmen Betriebsstörung, die damit verbunden ist.

Vorteilhaft ist es, wenn man beim Spinnen **zwei Fällbäder** anwendet. Das erste dient zur **Bildung des Fadens**, während das zweite, dessen Konzentration etwas schwächer gehalten wird, den Faden **durchkoaguliert** und freiwerdendes Ammoniak absorbiert, welches später wiedergewonnen wird, wovon im weiteren noch die Rede sein wird.

Die Bobinen mit den aufgewickelten Fäden läßt man, da sie noch in starkem Maße Ammoniak abgeben, am besten noch eine halbe Stunde rotieren in einer an der Spinnmaschine angeschlossenen kastenartigen Vorrichtung, welche mit einem Exhaustor in Verbindung steht. Letzterer saugt die Ammoniakdämpfe ab und befördert sie in die Wiedergewinnungsanlage für Ammoniak. Die Bobinen werden alsdann auf eigens konstruierten Waschmaschinen durch Auswaschen mit Wasser von der Natronlauge befreit; hierbei schlägt die bis dahin infolge des Ammoniakgehaltes tiefdunkelblaue Farbe der Fäden in eine grünlich blaue Färbung um.

Hierauf werden sie durch Ueberleiten von Säure von ihrem Kupfergehalte befreit. Am Zweckmäßigkeitsgründen geschieht die Entkupferung derart, daß die Bobinen untereinander liegen, wobei die kupferhaltigsten Bobinen jedesmal in die unterste Reihe gelegt werden, währenddem die Säure auf die oberste Bobinenreihe träufelt; von dieser auf die nächst tiefere Reihe fließt usw. Dieses Verfahren setzt natürlich ein Wechseln der Bobinen, also ein jedesmaliges Befördern der Bobinen in die nächst höhere Reihe voraus. Man hat auch hierfür Maschinen konstruiert, die dieses automatisch bewerkstelligen und auch ganz zufriedenstellend arbeiten. Nach der Entkupferung müssen die Bobinen entsäuert werden; auch dieses geschieht, um an Waschwasser zu sparen, auf dieselbe Weise wie die Entkupferung.

Weiterhin behandelt man die Seide vielfach mit einer Lösung von **Essigsäure** oder **Ameisensäure** oder **Formaldehyd** und streitet sich darum, was vorzuziehen sei. Ich halte von allen diesen Mitteln gar nichts, da nach meinen Erfahrungen es für das Endprodukt ziemlich gleichgültig ist, ob man die Seide auf diese Weise behandelt oder nicht. Es ist lediglich zu empfehlen, die Bobinen nach dem Entsäuern mit einer **Seifenlösung** zu behandeln, um ein etwas weicheres Produkt bei der Weiterverarbeitung zu erzielen.

Die ausgewaschenen Bobinen, die absolut säurefrei sein müssen, was die betreffenden Arbeiter auf sehr einfache, allerdings wenig ästhetische Art und Weise durch „Schmecken" kontrollieren, werden hierauf getrocknet.

Als **Trockenvorrichtungen** benutzt man Trockenschränke, Trockenkammern oder Trockenkanäle. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die Glasbobinen einen großen Raum einnehmen, was ebenfalls in ihrem Nachteil sehr ins Gewicht fällt, so daß Trockenschränke kaum anwendbar sind. Die Temperatur der Trockenkanäle läßt sich zuweilen schwer regulieren; sie werden gewöhnlich bis auf 80 Grad geheizt, so daß die Seide in einigen Stunden trocken ist. Nach meinen Erfahrungen ist es aber besser, wenn die Seide bei einer niedrigeren Temperatur, bei etwa 45 bis 50 Grad getrocknet wird, so daß ich gut ventilierte, mäßig erhitzte Trockenkammern vorziehe.

Die Bobinen kommen nach dem Trocknen in den sogenannten **Feuchtraum**. Hier werden sie gedämpft, d. h. sie bleiben in einer mit Wasserdampf angefüllten Atmosphäre etwa 24 Stunden stehen. Die Seide verliert hierdurch ihre Sprödigkeit und läßt sich besser umspulen. Das Umspulen selbst geschieht auf einfache Art und Weise, indem die Seide über den Kopf der Bobine gezogen wird und auf Holzspulen aufgerollt wird; diese Arbeit wird von weiblichen Arbeitskräften besorgt. Schwierigkeiten treten auf, wenn das Fadenende nicht leicht zu finden ist. Da auch diese Arbeit durch Akkordlohn bezahlt wird, reißen die Arbeiterinnen oft ganze Seidenschichten ab, um mit dem Suchen nach dem Fadenende keine Zeit zu verlieren. Es ist dies natürlich eine Unsitte, die scharf bekämpft werden muß. Ernster sind die Schwierigkeiten, die auftreten, wenn die Bobinen „verklebt" sind. Hierbei kleben die Fäden an einzelnen Stellen der Bobine gewöhnlich mehrere Schichten tief aneinander. Beim Abspulen reißt natürlich jedesmal der Faden an solchen Stellen, so daß die Seide alle Augenblicke geknüpft werden muß und dadurch beinahe wertlos wird, ganz abgesehen von dem Zeitverlust, der infolgedessen entsteht. Die Gründe für das Verkleben der Fäden sind oft schwer zu finden. Gewöhnlich ist die mangelhafte Reinigung des Waschwassers daran schuld. Es bilden sich beim Trocknen Kalkkristalle, welche, wie man unter einem Vergrößerungsglase sehr gut sehen kann, die einzelnen Fäden miteinander verbinden. Es können aber auch andere Ursachen für das Verkleben der Fäden maßgebend sein. Deren Aufdeckung und Abstellung bilden oft eine sehr mühsame Arbeit.

Die umgespulte Seide wird auf Etagenzwirnmaschinen **verzwirnt**, alsdann gehaspelt, sortiert und geputzt und hierauf verpackt.

Einfacher gestaltet sich die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferverfahren in den Fabriken, welche in neuerer Zeit errichtet wurden und keine Glasbobinen haben. In diesen Fabriken gelangt die Masse aus dem Massezuführungsrohr in sog. Titerpumpen, aus diesen durch Filterbougies zu die Düsen, welche aus Glas, Nickel oder Platin hergestellt sind. Der Faden wird auf lackierte Blechbobinen, wie solche bei der Fabrikation der Chardonnetseide üblich sind, aufgewickelt. Die ganze Spinnmaschine ist möglichst eingekapselt und steht mit einem gut wirkenden Exhaustor in Verbindung, welcher die sich entwickelnden Ammoniakdämpfe absaugt und der Absorptionsanlage zuführt. In der Spinnmaschine selbst werden auch die Bobinen durch eine erste Waschung von der anhaftenden Lauge des Fällbades befreit. Die Entkupferung geschieht durch verdünnte Säure. Das Auswaschen der Säure, das naturgemäß sehr gründlich geschehen muß, erfolgt in Waschtrommeln. Hierbei werden die Bobinen zu einer Säule zusammengesetzt und Wasser unter gelindem Druck von innen nach außen durchgepreßt, bezw. durchgesaugt. Man erzielt hierdurch eine bedeutende Verminderung der zum Auswaschen nötigen Wassermenge. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß das Auswaschen aus Sparsamkeitsgründen derart vorgenommen wird, daß frisches Wasser nur die beinahe entsäuerten Bobinen durchströmt und dann durch die übrigen Bobinen geleitet wird. Die Bobinen werden, wie bereits erwähnt, in Trockenschränken oder in Trockenkammern etwa 12 bis 24 Stunden getrocknet, hierauf gedämpft und in den Zwirnraum gebracht, wo die Seide ohne umgespult zu werden, sofort auf Ringzwirnmaschinen gezwirnt werden kann.

Von großer Wichtigkeit ist auch in den Kupferseidefabriken die **Wiedergewinnung** eines Teiles der Rohmaterialien, in diesem Falle des Kupfers und des Ammoniaks. Das **Kupfer** ist in den sauren Abwässern enthalten, die von der Entkupferung kommen. Diese werden sorgsam aufgefangen und aus diesen das Kupfer wieder gewonnen. Die Wiedergewinnung geschieht entweder durch Elektrolyse, durch Zementation oder durch Sedimentation. Welche Einrichtung man nun trifft, ist abhängig von äußeren Umständen. Die Elektrolyse kommt dann in Frage, wenn die Kosten für den nötigen Strom nicht allzu hoch sind und wenn das Elektrolytkupfer im eigenen Betriebe sofort wieder weiter verwandt werden kann, also in solchen Fabriken, die ihre Kupferammoniaklösung aus gehaspeltem Kupfer herstellen. Die elektrolytische Gewinnung von Kupfer aus schwefelsauren Kupferlösungen ist aus der Metallurgie bekannt und braucht deshalb hier nicht weiter beschrieben zu werden. Eine weitere Art der Kupferwiedergewinnung ist die der Zementation, d. h. die Wiedergewinnung von Kupfer in Form von pulverförmigem Zementkupfer, der eisenhaltig ist und im Betriebe selbst nicht ohne weiteres verwandt werden kann, sondern verkauft werden muß. Sie ist zwar die einfachste, aber auch die unökonomischste der genannten Arten. Bei ihr werden die sauren kupferhaltigen Abwässer in Teiche geleitet, in die Eisenschrot gelegt wird. Hierbei findet eine Umsetzung derart statt, daß Eisen in Lösung geht und Kupfer ausfällt. Das sich ausscheidende Kupfer umhüllt nun sehr häufig die Eisenteile vollständig, so daß eine weitere Auflösung von Eisen nicht stattfindet, weil dieses durch seine Kupferdecke geschützt wird. Die Folge davon ist ein vermehrter Verbrauch an Eisen bezw. ein unvollständiges Ausfällen von Kupfer, das zudem stark mit Eisen verunreinigt ist. Bei der Sedimentation werden sowohl die Abwässer der Entkupferung als auch die Abwässer, die aus dem Fällbade und von der ersten Wäsche der noch laugehaltigen Bobinen stammen, in gemeinsame Sedimentationsteiche geleitet, wobei darauf zu achten ist, daß der Alkali im Ueberschusse bleibe. Man muß infolgedessen eventl. noch Kalkwasser zufügen, um die sämtliche Säure zu neutralisieren und die Flüssigkeit alkalisch zu halten. Hierbei fällt das Kupfer als Kupferhydroxyd aus. Da die Fällung aber in der Kälte vor sich geht, erfolgt die Ausscheidung in stark kolloidaler Form, so daß, um ein endliches Absetzen des Kupferhydroxydes zu erreichen, Teiche von sehr großer Ausdehnung nötig wären. Man umgeht dies aber, indem man gewisse Stoffe, die ein Ausflocken bewirken, in stark verdünnten Lösungen von Zeit zu Zeit zusetzt. Die Kosten hierfür sind nur minimal. Die Sedimentationsteiche werden alle 14 Tage abgelassen, der Kupferhydroxydschlamm ebensolange an Ort und Stelle an der Luft getrocknet, in Säcke gefüllt und wenn nötig durch Abpressen oder Abschleudern von seiner weiteren Feuchtigkeit befreit. Alsdann wird er in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, und aus der heißen Lösung wird alsdann, wie oben beschrieben, basisches Kupfersulfat mit Hilfe von Ammoniak gefällt, dieses mit Natronlauge wieder in Kupferhydroxyd übergeführt und zur Lösung der Baumwolle verwandt.

Wie bereits erwähnt, scheidet sich auch beim Fällen Kupfer in Form von Kupferhydroxydul aus, das, durch Filtrieren der Natronlauge des Fällbades erhalten, ebenfalls in Kupfersulfat übergeführt und im Betriebe wieder verbraucht wird.

Bei der **Ammoniakwiedergewinnung** kommen drei Phasen des Betriebes in Betracht. Zunächst wird Ammoniak, wie bereits erläutert, bei der Entlüftung der eben hergestellten Zelluloselösung gewonnen. Dieses Ammoniak ist nur sehr wenig mit Luft vermischt und kann deshalb sofort in Wasser aufgefangen werden. Jenes Ammoniak, welches in den doppelten Fällbädern sich löst, wird durch einfaches Erhitzen und unter Vakuumsetzen der Fällbadlauge gewonnen und in Wasser aufgefangen. Schwieriger gestaltet sich die Gewinnung des Ammoniaks, welches auf den Bobinen abdunstet und das sich in der Luft des Spinnsaales findet. Die Gewinnung aus dieser ist wegen der außerordentlichen Verdünnung kaum ökonomisch durchzuführen. Es herrschen hierbei ähnliche Verhältnisse, wie bei der Gewinnung von Aether und Alkohol aus der Luft in den Fabriken, die nach dem Trockenspinnverfahren Chardonnets arbeiten. Man sieht deshalb am besten von dieser Wiedergewinnung ab und beschränkt sich darauf, dafür zu sorgen, daß möglichst wenig Ammoniak in die Luft der Arbeitsräume entweichen kann. Die neueren Spinnmaschinen sind derartig konstruiert, daß sich die Bobinen beim Wickelprozeß in einem fast vollständig geschlossenen Raume befinden und die nötigen Manipulationen von außen vorgenommen werden können, ohne die Spinnmaschine mehr als nötig zu öffnen. Die Spinnmaschine steht mit einem gut wirkenden Ventilator in Verbindung, wodurch die Abdunstung des Ammoniaks aus den Bobinen stark beschleunigt wird. Die abgesaugten Gase bestehen aus Luft, Wasserdampf und Ammoniak. Sie werden zu Absorptionstürmen geleitet, wo sie mit fein verteilter Schwefelsäure in innigste Berührung kommen. Als Endprodukt erhält man in diesen Anlagen eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat. Diese Lösung kann nun unter Zusatz von Kalk wieder zur Rückgewinnung von Ammoniak weiter verarbeitet werden. Eine solche Weiterverarbeitung empfiehlt sich aber nur für größere Fabriken und ist nur wenig rentabel, wenn verhältnismäßig geringe Mengen von Ammonsulfatlösungen in Betracht kommen, ganz abgesehen davon, daß sie auch bedeutend schwieriger ist, da man bei den engen dimensionierten Rohren sehr häufig mit Zusetzungen von Gips usw. zu kämpfen hat. Will man die Ammonsulfatlösungen nicht weiter auf Ammoniak verarbeiten, so verkauft man am besten die Lösungen, sofern nicht Frachtschwierigkeiten in Frage kommen. In diesem Falle muß man natürlich für Verdampf- und Kristallisationseinrichtungen Sorge tragen. Bei genügender Sorgfalt erhält man ein sehr reines Ammonsulfat, der gerne gekauft wird.

Zum **Verspinnen** der **Viskose** benutzte man früher durchgehends die Tophamsche Spinnmaschine. **Topham** brachte als erster eine wichtige Neuerung beim Bau seiner Spinnmaschine, deren Konstruktionen sich bisher eng an das von **Chardonnet** gegebene Vorbild gehalten hatten, an. So führte er die Titerpumpen ein, ordnete Filterbougies am letzten Filtration an und zwirnte den Faden sofort nach seiner Bildung, so daß also der Faden sofort abgehaspelt werden konnte. Seine Zwirnvorrichtung hat sich aber ebensowenig wie die von anderen Konstrukteuren erdachte Einrichtung bewährt. Das Zwirnen geschah derart, daß der Faden in eine kleine sogenannte Zwirnzentrifuge von oben hereinfiel; diese Zentrifuge machte etwa 2000 Umdrehungen in der Minute. Der Faden wurde an die Wand geschleudert und stapelte sich dort in Form eines Hohlzylinders, eines sogenannten Kuchens auf. Die Kuchen wurden nachher, nachdem man sie einer längere Zeit in einem Feuchtraum zur Durchkoagulation aufbewahrt hatte, einfach vor eine Haspelmaschine gelegt und der Faden in Strangform gehaspelt, hierauf wurde er ausgewaschen und weiter verarbeitet. An und für sich war dieses Verfahren geradezu ideal, da man zunächst den Spinnlohn sparte, dann aber auch

den Faden viel besser auf einer Strangwaschmaschine auswaschen konnte. Leider waren die Zentrifugen sehr wenig widerstandsfähig und gaben zu sehr häufigen und kostspieligen Reparaturen Anlaß. Ferner war es immerhin schwierig, mit der Stärke der Zwirnung zu wechseln, da Spinndruck und Zentrifugengeschwindigkeit voneinander abhängig waren. Stark zu zwirnende Fäden mußten auf jeden Fall nachgezwirnt werden, weil der Umdrehungsgeschwindigkeit der Zentrifuge praktische Grenzen gesetzt sind. Auch das Auswechseln der gefüllten Zentrifuge ließ sich schwer während des Ganges der Spinnmaschine bewerkstelligen. Der größte Uebelstand aber war der, daß der Prozentsatz an Abfall äußerst hoch war, denn sobald ein Kuchen etwas beschädigt wurde oder sich nicht regelrecht aufgerollt hatte, war der ganze Strang verloren. Die Vereinigung von Spinnen und Zwirnen in einem Arbeitsgang hat man auch durch drehbare Düsen zu erreichen versucht. Wenn es auch technisch bequem durchzuführen ist, den Düsen größere Umdrehungsgeschwindigkeiten zu geben, so bringt aber der Widerstand der Fällbadflüssigkeit größere Schwierigkeiten mit sich. Die Fäden reißen oft wie abgeschnitten an der Düse ab, die Zwirnung selbst wird sehr unregelmäßig.

Nach einem weiteren Verfahren wickelt man die frisch gesponnene Seide auf Bobinen mit sehr kleinem Durchmesser aus Pappe auf, deren Seide man sofort ohne Umspulung auf der Ringzwirnmaschine verzwirnt, alsdann haspelt und in Strangform wäscht und trocknet. Der Faden muß also noch in feuchter Form auf der Zwirnmaschine gezwirnt werden. Hierfür ist aber der feuchte, noch gequellene Faden verhältnismäßig zu schwach, da gerade beim Zwirnen auf Maschinen größere Beanspruchungen an die Elastizität und Zerreißfestigkeit des Fadens gestellt werden.

Trotz des großen Vorteils, den man durch gleichzeitiges Verzwirnen des frisch gesponnenen Fadens erzielt und der einerseits im Ersparen des tatsächlichen Arbeitslohns, anderseits in der Schonung der Seide durch verminderte manuelle Behandlung besteht, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, dieses Problem einwandfrei zu lösen, da die bisherigen Konstruktionen in der Praxis sich nicht bewährt haben.

Die Titerpumpen Tophams, welche das Herstellen eines absolut gleichmäßig schweren Fadens bewerkstelligen sollten, waren, wenn man die heutigen Konstruktionen damit vergleicht, noch sehr primitiv. So war für jede Düse eine Art Kolbenpumpe angeordnet, welche beim Füllen jedesmal zurückgedreht werden mußte. War der Inhalt herausgedrückt, was nach etwa zwei Stunden, je nach dem Titer, der gesponnen wurde, der Fall war, so mußte der ganze Spinnvorgang unterbrochen werden, alle Pumpen wurden zurückgedreht und von neuem Viskose hereingedrückt. Dies nahm etwa zwei Stunden in Anspruch. Außerdem war es kaum zu vermeiden, daß Luft in die Pumpe eindrang, wodurch die frühere Entlüftung mehr oder weniger illusorisch wurde. Heute hat man natürlich kontinuierlich wirkende Pumpen zur Verfügung, die mehr oder weniger kompliziert konstruiert sind. Eine der einfachsten und infolgedessen wohl auch am sichersten wirkenden Pumpen ist die von der Maschinenfabrik Otto Schober, Berlin, Chausseestraße, konstruierte und in den Handel gebrachte Titerpumpe. Fast dieselbe Titerpumpe hat übrigens die Firma Küttner in Pirna konstruiert und in Oesterreich zu Patent angemeldet.

Die Pumpe nach Schober arbeitet sehr regelmäßig und gibt ganz gleichmäßige Titres, wobei es belanglos ist, ob die Viskose mehr oder weniger dick ist. Ihr Prinzip beruht darauf, daß die Viskose von zwei gegeneinander sich drehenden Zahnrädern gleichsam geschöpft wird und in den Kammern, die von den Wandungen der Zähne und der Kapsel, in der die Zahnräder eingebettet sind, weitertransportiert wird. Je schneller nun die Zahnräder sich drehen, um so mehr Viskose wird mitgeführt und durch das Filter und die Düse in das Fällbad gepreßt.

Zum letzten Filtrieren dienen die Filterkerzen oder Filterbougies. Sie haben ebenso wie die Titerpumpen noch Eingang in die Fabrikation von Kupferseide gefunden. Die Filterkerzen sind aus Kautschuk gefertigt, sie stehen derart mit den Pumpen in Verbindung, daß, wenn die Pumpen von den Kammrädern, welche auf einer gemeinsamen Welle sitzen, abgehoben werden, sie sich in die Höhe richten und zugleich die Düsen aus dem Fällbad heben. Welchen Zweck diese Einrichtung hat, ist wohl leicht erklärlich. Ein Verstopfen der Düse beim Unterbrechen des Spinnprozesses infolge der Einwirkung des Fällbades ist dadurch ausgeschlossen. Die Filterkerzen bewirken infolge ihrer großen Filterfläche eine ausgezeichnete Filtration. Eine solche ist auch insofern nötig, als beim Spinnen vermittelst Spinndüsen die ganze Düse bei Verstopfungen abgeschraubt werden muß. Bei Anwendung von Kapillaren braucht man dagegen den Faden nicht abzustellen, sondern nimmt einfach die verstopfte Einzelkapillare heraus, indem man den Druckgummi mit den Fingern solange zuquetscht, bis man eine neue Kapillare eingesetzt hat. Übrigens ist es bei Anwendung von Titerpumpen auch nicht so schlimm, wenn namentlich bei grösseren Titres eine oder mehrere Düsenöffnungen verstopft sind, da die Pumpe dann umsomehr Spinnmasse durch die anderen Öffnungen drückt, so daß im Titer selbst keine Änderung eintritt, sondern nur in der Anzahl der Einzelfädchen. Daß der Faden durch die gröberen Einzelfädchen härter wird, fällt nur bei ganz feinen Titres ins Gewicht. Leider müssen die Bougies recht sorgsam behandelt werden, da beim Fallenlassen derselben beispielsweise die inneren Kerzen gerne entzwei brechen.

Als Spinndüsen benutzt man in der Regel solche aus Platin mit relativ weiten Öffnungen, da der Faden bei seiner Bildung sehr gelatinös und auch infolge seines Schwefelgehaltes verhältnismäßig dick ist und erst beim Trocknen stark einschrumpft. Leider verteuern die Platindüsen die Kosten der Spinnmaschine ganz bedeutend. Denn wenn auch die Wandungen der Platindüsen, die man natürlich so klein wie möglich wählt, nur 0,3 mm dick zu sein brauchen, so fallen die Kosten für Hunderte von Düsen doch sehr ins Gewicht. Auch muß ihre Anwendung sehr scharf kontrolliert werden, da sie von unredlichen Arbeitern zur Vorliebe gestohlen werden. Düsen aus anderem Metalle haben sich nach meinen Erfahrungen nur wenig bewährt, da auf die Dauer die heiße Schwefelsäure fast alle Metalle angreift. Außerdem haben die Platindüsen den Vorteil, daß sie sich mit leichter Mühe durch Ausglühen reinigen lassen, während beispielsweise Glasdüsen mühsam durch Kochen in Königswasser gereinigt werden. Zudem springen Glasdüsen in dem heißen, Schwefelsäure enthaltenden Fällbade sehr leicht.

Bei der Herstellung von Viskoseseide geht man im Gegensatz zu den übrigen Verfahren von reinem Zellstoff aus. Während die Baumwollcellulose etwa 0,80—1,60 Mk. per Kilo kostet, zahlt man für Zellstoffpappe 0,22—0,28 Mk. Letztere ist also viel billiger als die Baumwollcellulose.

(Schluß folgt.)

Verfahren zur Herstellung von Dextrin

(Nach den Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Gelder-Berlin)

Im Anschluß an die Arbeit von Dr. Kausch über „Klebestoffe und Bindemittel" (vgl. 3. Jg. Nr. 4, 5, 6 und 7) soll im folgenden in derselben Weise eine Übersicht über die seit etwa 1880 im In- und Auslande patentierten Verfahren zur Erzeugung von Dextrin und Dextrinpräparaten gegeben werden. Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen ist, beruhen die Verfahren zur Herstellung von Dextrin bis auf wenige auf dem gleichen Prinzip, nämlich auf der Behandlung von Stärke oder stärkehaltigen Stoffen mit Säure und sich daran anschließender Erwärmung, so daß sie sich im wesentlichen nur durch die Art der Ausführung dieser Behandlung unterscheiden. Der Vollständigkeit halber sind hier auch die wenigen patentierten Verfahren, welche die Behandlung von Dextrin darstellen, mit aufgenommen worden. Ueber die mit der Dextrindarstellung in naher Beziehung stehenden Verfahren zur Erzeugung löslicher Stärke wird Verfasser in einer späteren Arbeit berichten.

Um Stärkemehl auf direktem und trockenem Wege behufs Umwandlung in Dextrin mit Säuren vorzubereiten, bringt Theodor Blumenthal vollkommen trockenes Stärkemehl in ein Holzgefäß, in dem es mittels eines Rührwerkes ununterbrochen gleichmäßig verteilt wird und läßt dann kalte Säure mittels eines Dampf- oder Luftstrahlgebläses in Form eines feinen Nebels in das Gefäß eintreten. Das so behandelte Stärkemehl kann sofort durch Erhitzen in einem Röstapparat in Dextrin umgewandelt werden, ohne daß es vorher eines Trocknens bedarf. (D. R. P. 11120 vom 27. 9. 1880.)

In ganz ähnlicher Weise wie Th. Blumenthal (D. R. P. 11120) erzeugt die Caton Process Association in Manchester Dextrin aus gewöhnlicher Handelsstärke, indem sie letztere zunächst vollständig trocknet und sie dann in einer rotierenden aus außen erhitzten Trommel mit einer geeigneten Säure in fein verteilter Form (als Dampf- oder Staubform) behandelt. (Brit. Patent 11494 v. J. 1903.)

Auf dem gleichen Prinzip beruht auch ein von Arthur Fielding in Salford (Engl.) erfundenes Verfahren, welches darin besteht, daß man gewöhnliche Handelsstärke in einer mit Wurfblechen u. dgl. ausgestatteten rotierenden Trommel gleichzeitig mit Säuren und Wasserdämpfen behandelt, welche durch die hohle Achse der Trommel in diese eingeleitet werden. (Brit. Patent 21488 v. J. 1906.)

Zur Herstellung eines gleichmäßig durchgerösteten Dextrins verwendet ferner Theodor Blumenthal in Dresden bei Röstpfannen in Dextrin-Röstapparaten eine Bodenplatte aus poliertem Marmor oder künstlichem Gestein insbesondere aus Marmor oder Basalt, auf welchen scharf gestellte Schaber und in Verbindung mit diesen konische Zerkleinerungswalzen rotieren. (D. R. P. 54493 vom 27. II. 1890.)

Ein sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser leicht lösliches Dextrin erhält Dr. Albert Henri Jacques Bergh in Brüssel in der Weise, daß er die lufttrockene Stärke oder stärkehaltige Substanzen (Kartoffel-, Getreidemehl u. dgl.) im Autoclaven mit schwefeliger Säure in Gasform imprägniert und auf eine zwischen 120 und 190° C. liegende Temperatur unter einem Druck erhitzt, der durch Einpumpen von schwefliger Säure oder einem anderen geeigneten Gase auf mehrere Atmosphären gesteigert werden kann. (D. R. P. 53682 vom 17. April 1890.)

Nach einem anderen der Firma Carl Pieper in Berlin geschützten Verfahren sollen ferner helle Leiogomme und helle geruchund nicht widerlich schmeckende Dextrine erhalten werden, wenn man mit den gereinigten, in üblicher Weise vorbehandelten bzw. mit Säure versetzten und getrockneten Stärkesorten während der Röstung einen trockenen oder feuchten Ozon- oder Ozonelektrode einwirken läßt. (D. R. P. 79334 vom 2. Mai 1894.)

Nach einer Erfindung von August Schuhmann in Dürkheim b. Straßburg i. E. soll ein geruch- und geschmackloser säure- und zellulosefreies Dextrin erhalten werden, wenn man 100 T. Stärke, welche vorher in der Kälte mit etwa 1 Proz. Säure (Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure) aufgeschlossen und dann wieder entsäuert worden ist, in etwa 400—800 T. Wasser, dem etwa ein halber T. einer geeigneten Lösung von schwefliger Säure zugesetzt ist, unter einem Drucke von 4 Atm. so lange kocht, bis sich Spuren von Glykose zeigen, dann die Masse filtriert und zur Trockne eindampft. (D. R. P. 43772 vom 8. April 1887.)

Die Firma H. Th. Böhme A.-G. in Chemnitz stellt ein nicht hygroskopisches Dextrin in ununterbrochenem Betriebe dadurch her, daß sie lufttrockene Stärke mit der für die Dextrinierung erforderlichen, möglichst konzentrierten Säure aufs innigste mischt und die so angesäuerte Stärke in kleinen Mengen mit verhältnismäßig großen, in Bewegung befindlichen Dextrinmengen bei den für die Dextrinierung erforderlichen Temperaturen zusammenbringt und das fertige Dextrin nach Maßgabe dieser Zuführung dauernd abführt. (D. R. P. 262107 Kl. 89k vom 26. 8. 1909 und Brit. Pat. 2022/1910.)

Auf die Beobachtung, daß nicht nur getrocknete Stärke, sondern auch solche, welche noch einen bedeutenden Prozentsatz Wasser enthält, in Dextrin verwandelt werden kann, wenn man für eine möglichst vollkommene Mischung der Stärke mit der erforderlichen Säure sorgt, beruht ein Verfahren von Hinrich Weldon in Olcoprst. Es besteht darin, daß man die erforderliche Säure zunächst nur mit einem kleinen Teile der Stärke und diesen Teil dann mit der übrigen in Bewegung befindlichen Menge Stärke vermischt. Die Mischung mittels Dampf erhitzt und das fertige Dextrin kontinuierlich in dem Maße entfernt, in welchem die angesäuerte Stärkemenge zugeführt wird. (Amerikan. Patent 992011 vom 23. V. 1911.)

Die vollständige Umwandlung von Stärke bzw. stärkehaltigem Material mit Hilfe von Säuren bewirkt Charles Henry in Salford (Engl.) in sehr kurzer Zeit dadurch, daß er das mit Säure getränkte Gut in geschlossenen Behältern erhitzt, welche so eng sind, daß die von außen zugeführte Hitze das Material sofort vollständig und gleichmäßig durchdringt. (Brit. Patent 13784 v. J. 1911.)

In fast derselben Weise will auch Joseph Verity in Uranston (Engl.) Dextrin in kürzester Zeit erzeugen, indem er mit Säuren in bekannter Weise vorbehandelte und in flachen geschlossenen Behältern untergebrachte Stärke u. dgl. 12 Stunden im Dampf- oder Wasserbade auf Temperaturen von 212 bis 250° F. erhitzt. (Brit. Patent 18644 v. J. 1910 und Amerikan. Pat. 1036633.)

Von A. Fielding in Salford (Engl.) wird vorgeschlagen, die Stärke zwecks Ueberführung in Dextrin zunächst praktisch wasserfrei zu machen und sie erst dann mit den die Umwandlung bewirkenden Agentien bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (etwa 180° F.) zu behandeln. (Brit. Patent 22485 v. J. 1904.)

Ein rein weißes Dextrin in Form einer weichen salbenartigen Paste wird ferner von Ch. M. Higgins in New-York durch Digerieren von Kornstärke u. dgl. mit angesäuertem Wasser, Neutralisieren nach der vollkommenen Verflüssigung mit Alkali und darauf folgender Abkühlen der Lösung hergestellt. (Brit. Patent 1865 v. J. 1903.)

Aus Torf, Flechten oder Moos u. dgl. wird ferner nach einer Erfindung von Georges Heycock in Paris Dextrin (Acidocelluloso) dadurch gewonnen, daß man die betreffenden Stoffe mit ihrem zweifachen Gewicht Wasser, das zu etwas angesäuert wird, in einem Autoclaven 2½ Stunden auf eine Temperatur von 140—220° C. erhitzt. (Brit. Patent 17306 v. J. 1902 und Amerikan. Patent 753990.) (Vgl. auch Oesterr. Patent 20497 vom 1. 2. 05.)

Nach einer anderen Vorschrift von Georges Heycock soll Torf zwecks Gewinnung von Dextrin (Acidocellulose für den Fall, daß dieser bereits eine saure Reaktion zeigt, mit der drei- bis fünffachen Menge Wasser vermischt und dann entsprechend der Stärke des Säuregrades bei niedriger Temperatur bis ½ Stunde auf 110—180° C. erhitzt werden. (Brit. Patent 17292 v. J. 1904 vergl. auch Amerikan. Patent 755990.) (Französ. Patent 361718.)

Wie ferner Julius Kantorowicz in Breslau gefunden hat, erhält man durch Vermischen von Dextrin oder löslicher Stärke mit Alkohol, Azeton, Methylalkohol u. dgl., Behandlung dieser Mischung mit kaustischen Alkalien, Neutralisierung mittels einer Säure (Essigsäure), Abfiltrieren und Trocknen des dabei erhaltenen Niederschlages neue Produkte, welche die wertvolle Eigenschaft haben, mit kaltem Wasser zu quellen. (Brit. Patent 5574 vom J. 1904.)

Charles Henry in Salford (Engl.) bedient sich der Elektrizität zur Umwandlung stärkehaltiger Materialien in Dextrin u. dgl., indem er erstere zunächst mit einer Salz- und Säurelösung anfeuchtet und dann einen elektrischen Strom durch die Mischung hindurchleitet. (Brit. Patent 20484 v. J. 1908.)

Ein Verfahren zur Aufschließung der Stärkekörner zwecks Erzeugung von löslicher Stärke und Dextrinen ist Gegenstand einer Erfindung von H. Wulkan und Richard Bremann in Oleoprst. Es besteht darin, daß die ganze zur Dextrinierung bestimmte Säuremenge in konzentrierter Form mit solchen Teilmengen der zu dextrinierenden Stärkekörner innig vermischt wird, daß ein noch pulverförmiges Mischgut entsteht, worauf dieses Pulver mit der Hauptmenge der Stärkekörner vermengt wird. (Oesterr. Patent 44909 vom 1. 7. 09.)

Karl Bardens in Berge (Hannover) erzeugt ferner Dextrin im fortlaufenden Arbeitsgange in der Weise, daß er das Stärkemehl in lockerem Zustande und ohne Zutritt von Luft der Einwirkung von Säuredämpfen, zweckmäßig Salzsäuredämpfen aussetzt und das so erhaltene Produkt dann trocknet. (Oesterr. Patent 41551 vom 1. 9. 10.)

Nach einem Vorschlage von Victor G. Bloede in Catonsville (V. St. A.) soll Dextrin gewonnen werden, wenn man Stärke mit solchen Salzen (Chlorcalcium, Chlormagnesium) vermischt, welche sich bei den Temperaturen, die gewöhnlich bei Erzeugung von Dextrin aus angesäuerter Stärke angewendet werden, unter Freiwerden von Säuren zersetzen, und dieses Stärke-Salzgemisch dann auf jene Temperaturen erhitzt. (Amerikan. Patent 636260.)

Zur Brikettierung von pulverförmigem Dextrin dient ein Verfahren, welches sich die Firma W. R. Uhland G. m. b. H. in Leipzig-Gohlis hat schützen lassen und welches darin besteht, daß das Dextrin in einem vertikal gestellten Schacht in Form eines dünnen sichbewegenden Bandes der Einwirkung von feuchter Luft im Gegenstrom unterworfen wird. (D. R. P. 174526 vom 22. Juli 1905. Brit. Patent 18435 v. J. 1906. Oesterr. Patent 29058 vom 1. 2. 07.)

Zu dem gleichen Zwecke leiten Göhring & Hebert mit in Dresden-A. über oder durch in Bewegung befindliches Dextrin einen Luftstrom, der bei einer die Temperatur des zu behandelnden Gutes

überstehenden Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist und kühlen das Produkt dann mit dieser feuchten Luft ab. (D. R. P. 210108 u. 2 III 1906.)

Nach einem ähnlichen von der Firma W. H. Uhland in Leipzig-Gohlis erfundenen Verfahren wird eine ununterbrochene Behandlung des Dextrins mittels mit Feuchtigkeit gesättigter Luft dadurch ermöglicht, daß während der Behandlung das letzteren durch das in Bewegung befindliche Gut dieses durch besondere Kühlung auf niedrigen Temperatur erhalten wird. (D. R. P. 210 [illegible] vom 1. Oktober 1908.)

Dieselbe Firma hat sich ferner einen Apparat zur abwechselnden Befeuchtung und Kühlung von Dextrin schützen lassen, bei dem nacheinander getrennte Befeuchter und Kühler vorhanden sind, welche durch geeignete Transportmittel so miteinander verbunden sind, daß das Dextrin die Apparate im kontinuierlichem Strome so lange durchläuft, bis der gewünschte Feuchtigkeitsgehalt erreicht ist. (D. R. P. 248 908 vom 12. März 1911.)

Neue Anwendungsgebiete des Cellons.

Zu diesem in Nr. 4 dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz erhalten wir von der Firma L. Bernillon, Lefèvre, Hallu & Cie. in Levallois-Perret folgende Mitteilung:

Wir ersuchen Sie, folgende kleine Ungenauigkeiten in Ihrem Artikel „Neue Anwendungsgebiete des Cellons“ gefälligst rektifizieren zu wollen.

Die Behandlung von Flugzeugflächen mit Hilfe von Celluloseacetatlacken — und Cellonlacke sind ja nur Celluloseacetatlacke — ist uns in allen Kulturstaaten seit 1910 patentiert. Vgl. engl. Pat. 6970 sowie D. R. P. A. 32 [illegible], die im Februar l. J. ausgelegt wurde (vgl. Kunststoffe 1. März 1913, S. 106 etc.). Dies wurde ja auch seinerzeit in der Fachzeitschrift „Flugsport“ 1913, S. 332, Heft Nr. 4, unter dem Titel „Herstellung neuer Flugzeugstoffe“ sowie in dem „Jahrbuch für Luftfahrer“ 1911, S. 41 erwähnt. Ja sogar die in dem Artikel von Dr. Knol angeführten Zahlen einer Bißfestigkeitsverrechnung entstammen einer offiziellen Prüfung, die am 17. Juni 1911 für uns von dem hiesigen „Conservatoire des Arts et Métiers“ (dies Institution die der physikalischen Reichsanstalt ähnlich ist) ausgeführt wurde. Eine Photographie des offiziellen Prüfungsscheines finden Sie beiliegend.

Wir finden uns zu dieser Rektifikation bemüßigt, da es öfters von derselben Seite her versucht wird, uns den Titel des Celluloseacetats in der Aviatik streitig zu machen.

Wir erlauben uns auch den Irrtum aufzuklären, der in dem Artikel über den Namen „Cellon-Emaillit“ derzeit. Wir besitzen hierzu die ureigenen Worte des „Cellon-Laboratoriums“, wie sie in einer Zeitschrift im Jahre 1912 veröffentlicht wurden:

„Zur Verwertung der neuartigen elastischen Flugzeugflächen in Frankreich gesammelten Erfahrungen mit dem neuen Imprägnierungsmittel „Emaillit“ und ausgezeichnet durch Anwendung der seitens der französischen Firma und der gewissen Cellon-Laboratorien auf diesem Gebiete angewandten Spezialmittel wurde die Bezeichnung des neuen, insbesondere für die Flugzeugtechnik nicht unwichtigen Gebietes der von Fachleuten bei Flugtechnik geleiteten Firma Dr. Quittner & Co. in Berlin-Moeringen und die Doppelbezeichnung Cellon-Emaillit für die Cellon- resp. Emaillit-Lacke adoptiert.

Referate.

C. Harries, „Über die Hydrohalogenide der künstlichen und natürlichen Kautschukarten, sowie die daraus regenerierbaren kautschukähnlichen Stoffe.“ (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 8, S. 733 ff.). Der natürliche Kautschuk liefert bei pro $C_{10}H_{16}$ Cl_2, $C_{10}H_{16}Br_2$ und $C_{10}H_{18}J_2$. Ganz analog verhalten sich die Guttapercha und auch die künstlichen Kautschukarten, wie normaler Isopren-Kautschuk, (Dimethylbutadien) Kautschuk und Natrium-Isopren-Kautschuk. Während der natürliche Kautschuk genau 2 Moleküle Jodwasserstoff addiert und auch nach drei Tagen nicht mehr verliert das Dihydrojodid des künstlichen schon beim einmaligen Umfällen 1 Molekül Jodwasserstoff und liefert neben im übrigen sehr ähnlichen Körper der Formel $C_{10}H_{17}J$. Beim Erhitzen des Hydrohalogenide der Kautschukarten mit organischen Basen erhält man nur schwierig halogenfreie Verbindungen. Dagegen erhält man sie leicht, wenn die Hydrohalogenide im Rohr mit Pyridin, Piperidin oder ähnlichen Substanzen eingeschlossen und auf ca. 105—115° erhitzt werden. Das Regenerat aus den Hydrohalogeniden ist aber nicht mehr identisch mit dem natürlichen Kautschuk, es besitzt ziemlich große Ähnlichkeit mit dem Natrium-Kautschuk. Das Regenerat läßt sich schwer vulkanisieren. Beim Ozonid des Regenerates aus künstlichem Isopren-Kautschuk tritt bei Spaltung mit Wasser der Lävulinaldehyd auf. Die beiden Regenerate aus natürlichem und künstlichem Isopren-Kautschuk sind zweifellos identisch. Bei der Zersetzung des Hydrohalogenide mittels mit Alkalihydrat oder Natriumamid erhält man ebenfalls einen halogenfreien Kautschuk, der sich verschieden von dem anderen ergegebenen verhält. Zersetzt man die Hydrohalogen-Guttapercha in analoger Weise, dann bildet sich eine Verbindung von kautschukähnlichen Eigenschaften, womit die Möglichkeit einer Überführung der Guttapercha in Kautschuk festgestellt ist. Wahrscheinlich tritt durch die Abspaltung des Jodwasserstoffes eine Verschiebung der Doppelbindung ein. Für die schwer vulkanisierbaren Kautschuk-Arten könnte man das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen in Betracht ziehen. Alle Beobachtungen aber weisen auf besondere, dem kolloiden Kautschuk innewohnende Kräfte hin, deren man bei den Kristalloiden nicht begegnet. Harries nennt sie „Kautschuk-Valenzen“. R. Ditmar.

E. Stern, Ueber die Vulkanisation des Kautschuks. (Gummizeitung 27, S. 155—156. 1913.)

Hinsichtlich des Vulkanisationsvorganges des Kautschuks bestehen zurzeit 2 Anschauungen. Die eine betrachtet die Vulkanisation als eine chemische Reaktion, für deren Verlauf die Gesetze der chemischen Reaktionskinetik maßgebend sind, während die andere Auffassung in der Vulkanisation wesentlich einen durch die kolloide Natur des Systems Kautschuk-Schwefel bestimmten Adsorptionsvorgang, also einen physikalisch-chemischen Prozeß erblickt. Es ist klar, daß, selbst wenn die erste Auffassung zu Recht besteht, die Erfahrungen der chemischen Reaktionskinetik nicht ohne weiteres auf die technische Kautschukvulkanisation zu übertragen sind, weil die Vulkanisation ein in einem kolloiden System verlaufender Vorgang ist, während die Ableitungen der chemischen Kinetik zunächst nur für verdünnte homogene Lösungen streng gelten. Nach Ansicht der Verfasser wird man daher ohne die Annahme kolloidchemischer Vorstellungen auskommen, weil die Vulkanisation ein Vorgang ist, der sich in einem Kolloid abspielt. Zu diesen Fragen sind in letzter Zeit wieder eine Reihe experimenteller Beiträge geliefert worden. D. Spence und J. H. Scott (Kolloidzeitschr. VIII, S. 304, 1911) untersuchten den Extraktionsvorgang des sogenannten freien Schwefels durch Aceton. Es stellte sich heraus, daß die Extraktionskurve die typische Kurve der Adsorptionskurve hat. Hieraus wurde geschlossen, daß der freie Schwefel im Kautschuk adsorbiert ist. Diese Folgerungen wurden von H. Loewen (Z. f. angew. Chem. 25, S. 1553) einer Kritik unterzogen und auch E. Stern ist der Ansicht, daß Spence und Scott erst beweisen müssen, daß der Gleichgewichts-Kautschuk-Schwefel an Aceton identisch sind mit den von der entgegengesetzten Seite erhaltenen Gleichgewichten. Die Frage der Einflusses der Temperatur auf die Vulkanisation, die von D. Spence in einer weiteren Abhandlung (Kolloidzeitschr. 10, S. 299, 1912) behandelt wurde, läßt sich nach Ansicht des Verfassers nur dann stellen, wenn die Vulkanisation in Lösung untersucht wird. Die Schwierigkeiten und Gegensätzlichkeiten dieser Methode sind vergleichsweise gering, wenn man berücksichtigt, welche Unsicherheiten und Verwicklungen durch den Umfang an den Verhältnissen der Praxis hineingetragen werden. Hat man aber den Vulkanisationsvorgang in Lösung einmal gründlich studiert, so besteht die Möglichkeit, die gewonnenen Resultate auf die Verhältnisse der Praxis anzuwenden und man dann feststellen, welchen Einfluß der kolloidale Zustand an Stelle der homogenen (oder mikroheterogenen) Lösung auf die Vorgänge bei der Vulkanisation hat.

Cl. Beadle und H. Stevens, Die unlöslichen Bestandteile von Ceara- und Rambong-Kautschuk. (Kolloidzeitschrift 12, S. 46—48. 1913.)

Je eine Probe Ceara (Manihot) Kautschuk, mit verhältnismäßig hohem Stickstoffgehalt, und Rambong (Ficus elastica) Kautschuk mit sehr geringem Stickstoffgehalt, wurden in Benzin gequollen, daß eine obere klare und eine untere opake Lösung entstand, welch letztere die unlöslichen Anteile enthielt. So wurden drei Ausgangsmaterialien gewonnen: 1. Kautschuk in Benzin gequollen und durch (wiederholtes) Abdampfen des Lösungsmittels ohne Entfernung der Konstituenten wiedergewonnen; 2. Unlöslicher dunkler Teil einer Benzinlösung, enthaltend die unlöslichen Anteile; 3. Kautschuk aus der oberen klaren, von den unlöslichen Teilen befreiten Lösung. Diese Materialien wurden analysiert, mit 7% Schwefel gemischt und vulkanisiert. Die Vulkanisationsprodukte wurden dann einer mechanischen Prüfung unterzogen. Auch dies zeigte es sich wie in der früheren Arbeit, daß durch das Entfernen der stickstoffhaltigen Anteile die Vulkanisationsfähigkeit der Kautschuke herabgesetzt wird, so daß diese Proben stark untervulkanisiert blieben, während die ursprünglichen, nicht behandelten Kautschuke unter gleichen Bedingungen normal oder gar übervulkanisiert waren. Demnach ist es auch hiernach wahrscheinlich, daß die unlöslichen Anteile des Kautschuks die Rolle eines Schwefelüberträgers spielen und somit für die Vulkanisation von wesentlicher Bedeutung sind.

R. Ditmar, Die Kautschukchemie im Jahre 1912. (Kolloidzeitschrift 12, S. 46 u. f. 1913.)

Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1912.

A. v. Rossem, Ueber das Leimigwerden des Kautschuks. (Kolloidzeitschrift 12, S. [illegible]—43. 1913.)

In einer Arbeit über das Leimigwerden des Kautschuks hatte K. Gorter diese Erscheinung mit der Zinnpest verglichen und folgende Ansicht geäußert: Der gewöhnliche leimige Kautschuk ist als die metastabile, der leimige als die stabile Form anzusehen, wonach sich dann das Leimigwerden als Uebergang von metastabil in

stadt darstellt. Um diese Ansicht nachzuprüfen, wurden vom Verfasser folgende Versuche angestellt. An ungefähr eingrammigen Heveakautschuklösungen wurden nach verschiedener Behandlung Viskositätsmessungen mittels des Ostwaldschen Viskosimeters ausgeführt. Diese wurden in einem Thermostaten, der mit Hilfe eines Rührwerks fortwährend auf 25° C gehalten wurde, vorgenommen. Die Kautschuklösung, deren ursprüngliche Ausflußzeit 505 Sekunden betrug, wurde fünf Stunden mit einer Bogenlampe belichtet; die Viskosität nach dieser Bestrahlung betrug 436 Sekunden. Die belichtete Lösung wurde dann in zwei Teile geteilt (A und B) und Teil A im diffusen Tageslicht, Teil B dagegen im Dunkeln aufbewahrt. Von beiden Lösungen wurden die Abflußdauern in regelmäßigen Zwischenpausen beobachtet. Die ursprüngliche Lösung geht im Dunkeln aufbewahrt, nur äußerst wenig zurück, und zwar betrug die Ausflußdauer nach 30×24 Stunden 480 Sekunden. Lösung A geht fortwährend zurück, und zwar betrug die Ausflußdauer nach der gleichen Zeit 115 Sekunden. Lösung B, im Dunkeln aufbewahrt, geht nur äußerst wenig zurück und verhält sich wie die ursprüngliche Lösung, ähnlich. Hierdurch wird die Auffassung widerlegt, als würde eine dem Licht ausgesetzt gewesene Kautschuklösung im Dunkeln infolge der Nachwirkung der Belichtung regelmäßig zurückgehen. Ferner wurde eine ungefähr eingrammige kaustische Lösung von Heveakautschuk mit einer Ausflußgeschwindigkeit von 560 Sekunden $6^3/_4$ Stunden mit einer Uviollampe belichtet; ein Teil dieser Lösung befand sich in einer Quarzröhre, der andere in einem Glasfläschchen. Die Ausflußgeschwindigkeit nach der Bestrahlung betrug bei der Kautschuklösung in Glas 412 Sekunden, während diejenige der Lösung in Quarz auf 56 Sekunden heruntergegangen war. Diese Lösungen wurden dann wieder geteilt und im diffusen Licht und im Dunkeln aufbewahrt. Außerdem wurden Teile dieser Lösungen mit ursprünglicher Lösung gemischt und die Ausflußgeschwindigkeiten dieser Mischungen ermittelt. Auch hier wurden die gleichen Resultate erzielt wie bei den bereits beschriebenen Versuchen. Alle im Dunkeln aufbewahrten Lösungen hatten ihre Ausflußgeschwindigkeiten nicht verändert, während die bei den im diffusen Licht aufbewahrten Lösungen stark zurückgegangen waren. Die Versuche des Verfassers lassen sich also mit der von K. Gottlob aufgestellten Theorie nicht in Einklang bringen.

J. G. Fol: Viskositätsbestimmung von Kautschuklösungen. (Kolloidzeitschrift 12, S. 131—135.)

Auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand kommt der Verfasser zu folgenden Schlüssen: 1. Die Versuchsergebnisse der relativen Viskositätsbestimmung sind abhängig von den benutzten Viskosimetern; sie sagen uns bei Dimensionen der angewandten Art. 2. Es ist empfehlenswert, bei Benutzung des Ostwaldschen Kapillarviskosimeters für Viskositätsbestimmungen von Kautschuklösungen den Durchmesser der Kapillare nicht zu eng zu nehmen. 3. Die Viskosität wird durch starkes Schütteln bei der Herstellung der Lösung sehr beeinflußt, namentlich durch die in Suspension gebrachten fein verteilten unlöslichen Bestandteile, die sich leicht durch Glaswolle abfiltrieren lassen. 4. Es tritt ein bemerkenswerter Unterschied zutage in der Viskosität von Viskosität solcher Lösungen, die in gleichen Konzentrationen durch vollkommenes oder unvollkommenes Lösen des Kautschuks hergestellt werden. 5. Die Zeit, die zwischen der Herstellung der Lösung und der Viskositätsbestimmung verläuft, beeinflußt die gefundenen Viskositätswerte. 6. Es gibt Kautschuksorten, bei denen wohl die absolute Viskosität der Lösung, aber nicht die relative Viskosität mit der Temperatur abnimmt, jedoch lassen die bisherigen Untersuchungen nicht erkennen, ob diese Tatsache allgemeine Gültigkeit hat. 7. Bei konzentrierten Lösungen nehmen die Ausflußzeiten bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Beobachtungen im Anfang ab. Der größte Unterschied besteht zwischen der ersten und zweiten Beobachtung. 8. Die Abnahme der Viskosität mit der Zeit ist bei konzentrierten Kautschuklösungen stärker als bei verdünnten. Auf Grund dieser Erfahrungen lassen sich für Viskositätsmessungen folgende Vorschriften aufstellen: Eine Durchschnittsprobe des Kautschuks wird mit der Schere in kleine Stücke geschnitten, vollkommen getrocknet und hiervon 1,00, 0,500 und 0,250 g abgewogen und in Flaschen aus braunem Glas gebracht. Nun werden 100 ccm absolut reines Benzol hinzugefügt. Der Inhalt der Flasche wird jeden Tag zweimal sehr vorsichtig mit der Hand geschüttelt. Nach drei Tagen werden die Lösungen über Glaswolle filtriert. Man läßt nun die klare Lösung noch einen Tag stehen. Die für die Viskositätsmessung erforderlichen Lösungen werden dann im Dunkeln gemacht und ihre Konzentration durch Verdampfen von 25 ccm Lösung in einer Porzellanschale ermittelt. Jetzt, also nach vier Tagen, wird die Viskosität im Ostwaldschen Kapillarviskosimeter, das Normaldimensionen hat, bei 25° C bestimmt. Die Ausflußzeit wird aus dem Durchschnittswert aus drei aufeinanderfolgenden Beobachtungen berechnet und der in dieser Weise gefundene Wert auf Viskosität umgerechnet. Dies wird für jede der drei Lösungen ausgeführt. Mittels dieser Zahlen wird die Viskositätskurve gezeichnet mit einem Normalabstand (x-Achse) auf der x-Achse = 2 Viskositätseinheiten und 1 cm auf der y-Achse = 0,1%ige Konzentration. Die Vergleichsgröße zwischen den verschiedenen Kautschuksorten ist die Fläche, die zwischen den Koordinaten, der Viskositätskurve und der Ordinate bei eingrammiger Konzentration liegt. Die Zahl, die die Größe dieser Fläche in Quadratzentimetern angibt, wird Viskositätszahl genannt.

F. Goldberg: Die Bestimmung des Kautschukgehaltes in Kautschukwaren unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmungen des Verbandes Deutscher Elektrotechniker für Normalgummifäden. (Chem.-Zeitg. 37, S. 65—66 1913.)

Da die direkte Bestimmung des Kautschuks in vulkanisierten Gummiwaren noch nicht genügend weit durchgearbeitet ist und die bekannten Methoden nur ungenaue Resultate liefern, so hat der Verband Deutscher Elektrotechniker für die Bestimmung des Kautschukgehalts in gummiisolierten Drähten der indirekten Methode, das heißt der Ermittlung des Füllstoffs und der Berechnung des Kautschukgehalts aus dem Differenz, den Vorzug gegeben. Da das vom Verband festgesetzte Verfahren kompliziert und langwierig ist und ihm außerdem gewisse Fehlermöglichkeiten anhaften, so wurde vom Verfasser versucht, durch direktes Veraschen der Materialien eine Menge den anorganischen Bestandteile zu bestimmen. Bei der Veraschung treten aber chemische Veränderungen der Füllmaterialien ein, die teils von den hohen Glühtemperaturen, teils infolge der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs und der reduzierenden Wirkung des abgeschiedenen Kohlenstoffs verursacht werden. Diese wesentlichen chemischen Veränderungen lassen sich leicht verhindern, wenn man die Veraschung des Kautschukmaterials entweder im Vakuum oder besser im indifferenten Gasstrom vornimmt. Auf dieser Grundlage arbeitete der Verfasser folgendes Verfahren aus: 1 g des mit Azeton extrahierten und bei 80—100° C getrockneten Kautschukmaterials wird in einem tarierten Porzellanschiffchen abgewogen und das Schiffchen in ein an beiden Enden offenes etwa 50 cm langes Glasrohr gebracht. Das eine Ende des Rohres, das mit einem Stickstoffbehälter verbunden ist, wird getrockneter Stickstoff eingeleitet. Sobald die Luft aus der Röhre vollständig verdrängt ist, wird das Schiffchen im Rohr mit kleiner Flamme erhitzt. Die hierbei entstehenden Dämpfe werden mit einer am anderen Rohrende verbundenen Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen gewogen. Die Ausführung dieses Verfahrens erfordert 30 Minuten. Während die Methode zur Kautschukbestimmung in Normalgummifäden ohne Einschränkung Gültigkeit hat, ist sie unter weiteren nicht anwendbar, wenn die Mischungen leicht Kohlensäure abgebende Karbonate oder leichtversetzliche Sulfide enthalten.

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Zur direkten Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 81, S. [illegible]—93 1913.)

Die Verfasser setzten ihre Studien über die Bromierung des Kautschuks fort und versuchten einen der Fehler bei der Tetrabromidmethode aufzufassen, die Überbromierung zu vermeiden. Bei der Bromierung des Kautschuks mittels Brom werden nämlich meist gewöhnlich Verhältnissen Produkte erhalten, die einen höheren Bromgehalt zeigen, als dem durch Addition von vier Atomen Brom zu erwartenden Tetrabromid zukommt, da gleichzeitig mit der Addition eine Substitution von Wasserstoffatomen des Kautschukmoleküls durch Brom unter Bromwasserstoffentwicklung verläuft. Bei den Versuchen wurden zunächst abgemessene Mengen einer und derselben Chloroform-Kautschuklösung mit einem konstanten Bromüberschuß bei Zimmerwärme verschieden lange Zeiten stehen gelassen und die Zusammensetzung der erhaltenen Bromprodukte ermittelt. Es ergab sich, daß im allgemeinen der Bromgehalt der entstandenen Bromide mit der Dauer der Bromeinwirkung ansteigt und daß unter den gewählten Bedingungen bereits nach wenigen Stunden zum Teil merkliche Überbromierung stattgefunden hatte. Jedoch besteht keine eindeutige Beziehung zwischen Zeitdauer der Einwirkung und Grad der Überbromierung. Bei den weiteren Versuchen wurde dann bei konstanter Temperatur, das heißt unter Eiskühlung gearbeitet und es ergab sich, daß in Chloroformlösung unter Eiskühlung die Zusammensetzung des gebildeten Kautschukbromids sowohl von der Dauer der Bromeinwirkung wie auch von der Größe des aufgewendeten Bromüberschusses in weiten Grenzen unabhängig ist.

H. Loewen: Bemerkungen zur Vulkanisation des Kautschuks. (Gummizeitung 27, S. 922, 1913.)

H. Ritter: Die Schallplatten-Fabrikation. (Gummizeitung 27, S. 924 u. f., 1913.)

Ein neuer Schutzmantel für Gummihandwebstühle. (Gummizeitung 27, S. 926—927, 1913.)

F. Kingan: Der Warenabzug an Gummihandwebstühlen. (Gummizeitung 27, S. 967—968, 1913.)

M. Vallory: Die Bestimmung der Harze und Fette in Kautschuk. (Moniteur Lat. Februar 1913.)

Die Bestimmung dieser Stoffe in Kautschukwaren war in der allgemein üblichen Form durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge und Ermittlung des Gewichtsverlustes umständlich und langwierig und wurde durch die Anwesenheit der Oxyde von Blei und Zink wesentlich kompliziert. Nach Angaben des Verfassers kocht man den feinzerteilten Kautschuk mit ebenso viel normaler alkoholischer Natronlauge, und der Alkalitätsverlust der Lauge etwa ein Fünftel des ursprünglichen Werts beträgt, drei Stunden am Rückflußkühler. Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt worden ist, wird zu einem aliquoten Teil derselben Wasser im geringen Überschuß gegeben und man filtriert dann mit ein Zehntel normaler Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Sodann wird hieraus der Köttstorferscher Wert berechnet.

Die Fabrikation von Hartblei-Konstruktionen. (Göttler, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie 1913, XI, S. 121.)

Das Grundmetall besteht aus Hartblei, dem der Bronzecharakter durch galvanische oder Lacküberzüge gegeben wird, und 83—86% Blei benutzen bleibt % Antimon, welche Legierung nicht aus den Rück-

ständen der Silberverhaltung [illegible] und vorteilhaft aus einem derartigen Betriebe direkt bezogen wird. Man hält den Antimongehalt am besten auf etwa 15% unter gleichzeitigem Bleizusatz von 2—5% Zinn und 1—2% Kupfer. Letztere Zusätze bewirken schärfere Abgüsse. Ein höherer Zinngehalt gestattet eine leichtere spätere galvanotechnische Bearbeitung. Die Formen werden an der [illegible] [illegible] häufig mit [illegible] bestrichen, um ein Festhaften des Weißmetalls während des Vergießens zu verhüten. Von der Gießerei gehen die Abgüsse in den Feil- und Montageraum und von dort meist in die Schleiferei. Kunstgewerbliche Artikel, welche auf diese Weise hergestellt werden, sind: Schreibzeuggarnituren, Figuren aller Art, [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]. F. Z.

A. Schulz: Die Metallfärbung für kunstgewerbliche Gegenstände und zur modernen Herstellung von Bronzegeräten. (Edelmetall-, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie 1913, XI, S. 5.)

Beschreibung des Arbeitsganges der kunstgewerblichen Metallfärbung mit allen modernen Hilfsmitteln, wie sie [illegible] Arbeiten [illegible] [illegible]. F. Z.

Die Galvanisierung der [illegible] Imitationen Kunstbronzen. (Edelmetall-, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie 1913, XI, S. 7.)

Die [illegible] Methoden zur Veredlung der Kunstbronzen sind galvanische Versilberung und chemische Färbung sowie Ueberziehen derselben mit Lacken. Silberniederschläge werden gehalten in [illegible], Mattstrich oder Altsilbertönung, die übrigen Tönungen in schwarz, [illegible], [illegible] usw. Alle Gegenstände werden nach gründlicher [illegible] Reinigung elektrolytisch verkupfert, wobei auf die richtige Spannung [illegible] [illegible], um homogene Metallabsätze zu erhalten. Die darauffolgende galvanische Versilberung ist eine Technik, die eine bedeutende Routine verlangt, da der dadurch erzeugte dünne Niederschlag genau so [illegible] soll wie ein aus der [illegible]. Altsilbertönung wird durch Lack oder Schwefelleber erzielt und die Stücke später [illegible]. Auf [illegible] Kunstbronzen wird auch gerne auf elektrolytischem Wege ein Anodenniederschlag [illegible] zur Erzielung von Antik[illegible]. Dieser wird später von den Höhen mehr oder weniger vollständig mittels Zirkulation ([illegible] Teile) die mit Wasser befeuchtet und mit Bimsstein [illegible] behandelt wird, durchgekratzt, wodurch die gewünschten Schattierungen entstehen. Zur Herstellung von [illegible], da bei der angegebenen Anodenverfahren [illegible] [illegible] werden, werden verschiedene Rezepte angegeben. Kurz wird auch die [illegible] bemalung und das Spritzverfahren (Lackierung) erwähnt, nach denen [illegible] und [illegible] Kunstbronzen hervorgerufen werden. F. Z.

Th. Wolff: Die Farbe im Altertum. (Farbe und Lack 1913, S. 6.)

[illegible] in der [illegible] Ursprung [illegible] Herstellungsarten, Verwendung von [illegible] Farben. Verfasser beschreibt die Ausführung [illegible] Malerarbeiten auf Holz, Stein und anderen Materialien. Leinwand kannte man für diese Zwecke damals kaum. Eine besondere Rolle in der Kunst des Altertums spielte die Vasenmalerei. Tongefäße wurden mit [illegible] und figürlichen Zeichnungen versehen. Erzeugnisse des antiken Kunstgewerbes sind bis auf den heutigen Tag erhalten. Prunk- und Triakgefäße, Urnen, Vasen, Tonlampen, Vorratsgefäße, Wandgemälde, deren [illegible] Farbenschönheit jetzt noch mit Recht bewundert wird. F. Z.

Bücher-Besprechungen

Grundzüge der Dispersoidchemie von Prof. Dr. P. P. von Weimarn. VII und 127 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden. 4,— M.

Die Forschung auf dem im letzten Jahrzehnt so eifrig bearbeiteten Gebiete der Kolloide erfolgt gemäß der Vorliebe unserer Zeit hauptsächlich von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus, während die [illegible] und [illegible] chemische Untersuchung weniger Beachtung findet. Und doch kann die völlige Aufklärung nur im Zusammenwirken beider Richtungen erfolgen.

Der originellste und fruchtbarste der physikalisch-chemischen Forscher ist v. Weimarn, der aus zahlreichen Experimenten mit großer Kühnheit weitgehende Folgerungen zieht, auch wenn er dadurch gewisse Anschauungen [illegible]. Leider [illegible] seine zahlreichen Veröffentlichungen [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] die Folgerungen [illegible] und [illegible] [illegible] [illegible]. Beweise für vorweggenommene Behauptungen [illegible] [illegible].

Am [illegible] ist wohl v. Weimarns Leugnung des amorphen Zustandes. Da es ihm gelang, systematisch „amorphe" Stoffe in Kristalle zu verwandeln, schließt er, daß diese schon vorher [illegible] [illegible] waren. Solche Extrapolationen sind [illegible] [illegible] [illegible], deren Beweis ganz [illegible] Zusammenhang [illegible]. [illegible] [illegible] ob gewisse, das Wohlbekannte [illegible] Stoffe amorph sind oder nicht. Vielleicht kann dies überhaupt nicht entschieden werden, weil im Falle der Identität des [illegible] und die [illegible] Zusammensetzung [illegible] [illegible]. Da ferner der Kristall gesetzmäßige Anordnung der Moleküle im Raumgitter fordert, muß die Theorie beweisen, daß chemisch [illegible] [illegible] [illegible] Anordnung [illegible]. Der [illegible] wird [illegible] [illegible] kristallinischen Zuständen [illegible] amorphe [illegible] [illegible] [illegible] Brücken gelangt. Allerdings hat v. Weimarn eine neue Nomenklatur eingeführt, in der alte Bezeichnungen neuen Inhalt bekamen, wie denn überhaupt die Kolloidchemie an schärfster Begriffsbestimmung nötig[illegible]. In der vorliegenden Schrift faßt v. Weimarn große Teile seiner so anregenden Forschungen gut lesbar zusammen und gibt dabei einen grundlegenden Beitrag zu späterer Lösung einer der wichtigsten Fragen, welche den Schlüssel zur Aufklärung der Erscheinungen an heterogenen Mischungen (Lösungen, Sole, Gele usw.) bildet, nämlich der nach den Bedingungen, unter denen überhaupt eine Lösung usw. entstehen kann. Im besonderen behandelt v. Weimarn hier die „Löslichkeit-[illegible]-Theorie der Dispersoide", er bespricht die Eigenschaften eines [illegible] Körpers in verschiedenen Dispersitätsgraden, die Methoden [illegible] diese Zustände zu bringen, sowie die Stabilität und die Eigenschaften von Suspensionen, Suspensoiden, Suspensoiden und Emulsoiden. Im Nachtrag II gibt er eine interessante Methode, Suspensoide als Organosole zu gewinnen. Das weit über seinen Umfang hinaus bedeutsame Werk darf jedem Kolloidchemiker und besonders jedem, der sich in die Arbeiten v. Weimarns einarbeiten will, aufs wärmste empfohlen werden. Justin.

Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie. Von **Dr. Wolfgang Ostwald.** Privatdozent in Leipzig. 23 S. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig. 1,— M.

Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung 1912 in Münster i. W., in dem die theoretischen und praktischen Beziehungen auf dem so [illegible] Gebiete der Kolloide kurz zusammengefaßt sind. Von Leitern der Zeitschrift für Kolloidchemie hat Redner wie kein Zweiter das Material dazu an der Hand. Justin.

Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweißkörper. Von **Hans Handovsky.** 54 S. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden. 1,50 M.

Der den Lesern der Zeitschrift für Kolloide nicht unbekannte Verfasser gibt in dieser Monographie einen [illegible] veränderten Abdruck seiner in VI. Bande der genannten Zeitschrift erschienenen Arbeiten zur [illegible] in diesem interessanten Gebiet ist das Werkchen recht brauchbar. Justin.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. 260 [illegible] vom 19. V. 1910. [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]. Verfahren zur Herstellung [illegible] [illegible] Kupferoxydammoniaklösungen. Zur Herstellung von ammoniakarmen Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen gebraucht heute in der Welt das [illegible] Kupfer- oder Kupferoxydhydrat und wässeriges Ammoniak [illegible] anderer Kühlung zur Lösung bringt und das für die Herstellung der Lösung [illegible] [illegible] erforderliche [illegible] Verspinnen der fertigen Lösung über [illegible] Ueberschuß an Ammoniak vor dem Spinnprozeß [illegible] durch Absaugen im Vakuum entfernt. Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren, mit dessen Hilfe man [illegible] [illegible] Lösungsprozeß und der für die fertige Spinnlösung [illegible] erforderlichen Menge [illegible] [illegible], während man [illegible] [illegible] auf 1 kg Zellulose etwa 3 kg NH_3 brauchte, genügt nach dem neuen Verfahren 1 kg NH_3. Das Verfahren besteht darin, daß man die Bildung der Kupferoxydammoniakzelluloselösung in Gegenwart von Eis im Schnee vor sich gehen läßt. Es werden z. B. [illegible] 100 kg Baumwolle 400 [illegible] konzentriertes, d. h. 25prozentiges Ammoniak, und 40 kg Kupfer in Form von Kupferoxydhydrat gebracht, worauf man 500 kg Eis in Stücken einträgt. Nach etwa [illegible] Rühren ist alles gelöst. Die überraschende Ammoniakersparnis ist [illegible] [illegible] in der niedrigen Temperatur, bei der die Reaktionen vor sich gehen, und der hohen Ammoniakkonzentration am Anfang, denn Ammoniak und Eis bilden eine Kältemischung mit Temperaturen unter 0°, die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in Ammoniak steigt aber mit fallender Temperatur. Dieselbe Menge Kupferhydroxyd benötigt also zur Lösung um so weniger, je niedriger die Temperatur ist. Außerdem löst sich in 400 l 25prozentigem Ammoniak mehr Kupferhydroxyd als in 500 l mit der gleichen absoluten Menge NH_3. Würde man im obigen Beispiel von vornherein die Ammoniakkonzentration so wählen, wie sie nach dem Schmelzen des Eises endgültig vorhanden ist, [illegible] [illegible] so würde man selbst bei Temperaturen von —10° nicht zum Ziele kommen. Läßt man bei der Ausführung des neuen Verfahrens das Reaktionsgemisch nach Art einer Kugelmühle [illegible], so wirken die festen Eisstücke wie die Kugeln in einer solchen Mühle, indem sie die Zellulosemassen zerdrücken. Durch das [illegible] entstehende Schmelzwasser wird die Zelluloselösung außerdem allmählich verdünnt, ohne Anwendung von Zellulose, wie sie eintreten würde, wenn man eine [illegible] Zelluloselösung mit größeren Mengen Wasser auf normal verdünnen wollte. S.

Belgisches Patent 250 935. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Isopren [illegible] und ihren Derivaten. Man [illegible] [illegible] Pentan oder [illegible] Gegenwart von Katalysatoren auf [illegible] Temperatur. S.

Belgisches Patent 250 202. Dr. C. Harries in Wannsbad. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus Butadien oder Isopren. Man behandelt das Butadien mit einer

Uh unmittelbar in Gegenwart eines Lösungsmittels welches nach und nach portionsweise zugesetzt wird, so daß die Reaktionswärme eine lokale Temperatursteigerung nicht hervorbringen kann. S.

Belgisches Patent 251010. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering und A. Lourie in Berlin und Hasmadorf. Verfahren zur Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse von Acetylcellulosen. Man behandelt die Acetylcellulosen mit aromatischen Aminen. S.

Belgisches Patent 251011. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering und A. Lourie in Berlin und Hasmadorf. Verfahren zum Acetylieren von Cellulose und ihren Umwandlungsprodukten. Man leitet die Acetylierung in Gegenwart von Hydrazin oder Hydrazinsalzen aus. S.

Belgisches Patent 250721. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von [illegible] Kohlenwasserstoffen. Man behandelt die Dämpfe des Monohalogenderivats sekundärer Isobutene mit Chlor. S.

Belgisches Patent 250442. Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester. Verbesserungen an Zellstofflösungen. Man löst fein verteilten Kupfer auf Zellulose oder man bringt es in innige Berührung mit der Zellulose. S.

Belgisches Patent 250 [illegible]. A. Bergé in Lüdenscheid. Verfahren zum Auflösen von Acetylcellulose und Acetylcellulose. Die Erfindung besteht in der Verwendung von Ameisensäure oder Essigsäure, Amylalkohol, Tetrachlorethan und Nitrobenzol zur Fixierung von Alkohol und Aceton. S.

Belgisches Patent 251116. E. Bronnert in Niederlinsdorf. Verfahren zur Herstellung von Zellulose-Lösungen in Kupferoxydammoniak. Man fügt zu den Lösungen zum Zwecke der Ausscheidung an Kupfer Kupfersalze und Alkali, beide in wässeriger Lösung. S.

Belgisches Patent 251181. Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester. Verbesserungen in der Herstellung von Lösungsmitteln für Zellulose. Man läßt fein verteiltes Kupfer aus einem löslichen Salze mittels eines löslichen Reagens und behandelt das abgetrennte Kupfer mit einem oxydierenden Mittel und Ammoniak in Gegenwart von Wasser. S.

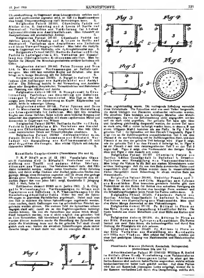
Belgisches Patent 251714. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Chlorderivaten des Amylenes. Man läßt Chlor unter vermindertem Druck auf Trimethyläthylen einwirken. S.

Belgisches Patent 251843. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei doppelten Bindungen. Man erhitzt Glykole mit dehydratisierenden Mitteln. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklassen 29a und b).

D. R. P. 260470 vom 14. IX. 1911. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Textil- und anderen Gebilden aus Viskose. Das Verfahren besteht darin, daß Fällbäder verwendet werden, welche unter Umständen direkt Zellulose fällen, und denen außer Glukose oder ähnlich wirkenden Stoffen eine geringe Menge eines Zinksalzes zugesetzt oder in denen eine geringe Menge eines Zinksalzes gebildet worden ist. Es entspricht dem französischen Patent 406 vom Jahre 1911, vergl. Kunststoffe II. Jahrgang 1912, 1. Heft, Seite 14. S.

Britisches Patent 16965 vom Jahre 1912. J. S. Crighton in Wolverhampton. Verbesserungen an Düsen zum Verspinnen von Zellulose u. ä. Viskoselösungen für die Herstellung künstlicher Seide. Bisher hat man die Spinnöffnungen in gepreßten Platinblechen angebracht. Dabei muß man den Teil, in welchem die feinen Spinnöffnungen angebracht werden, dünn machen, damit Öffnungen von der erforderlichen Feinheit angebracht werden können. Die anderen Teile der Spinndüsen müssen dagegen stark sein, damit sie an den Zuführungsröhren befestigt werden können. Da man die Spinndüsen aus einem Stück Metall hergestellt werden, war es nicht möglich, den gelochten Teil so dünn herzustellen, daß hinreichend feine Löcher darin angebracht werden können, anderseits machte die Herstellung der Spinndüse aus einem Stück die Herrichtung teuer und da der gelochte Teil nicht überall gleich stark war, hatten die einzelnen Spinnöffnungen nicht immer dieselbe Länge, es kam daher vor, daß die erzeugten Fäden in der



Dicke ungleichmäßig waren. Die vorliegende Erfindung vermeidet diese Uebelstände. Die Spinndüse wird aus zwei Teilen hergestellt, die durch Umlegen von Flanschen miteinander verbunden werden. Die einzelnen Teile bestehen aus beliebigen Metallen oder Metallverbindungen, die von der Zelluloselösung nicht angegriffen werden und sie auch nicht angreifen. Der gelochte Teil kann sehr dünn und durchweg gleichmäßig dargestellt werden, der andere Teil kann so stark sein, daß er sicher befestigt werden kann, er kann z. B. aus einem billigeren Metall bestehen als aus Platin. In Fig. 1 ist der gelochte Teil 1 der Spinndüse mit dem Flansch 2 dargestellt. Figur 2 zeigt den an die Zuführungsröhre anzuschließenden Teil 3 mit dem Flansch 4, der zur Verbindung mit der Zuführungsröhre dient, und dem Flansch 6, an dem der gelochte Teil befestigt wird. Figur 3 zeigt, wie der gelochte Teil 1 an dem Flansch 6 befestigt ist, in Figur 4 ist der Flansch 6 mit dem darumliegenden Teil 2 an den Teil 3 angeschlossen. Figur 5 zeigt eine Vorderansicht der fertigen Spinndüse und Figur 6 eine Ansicht von unten. S.

Belgisches Patent 251177. Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft in Radebeul b. Dresden. Verfahren zur Herstellung von Viskosefäden. Man bringt die Viskose in ein Bad aus starken Mineralsäuren unter solchen Bedingungen, daß die aus dem Bade kommenden Fäden noch wasserlöslich sind; diese Fäden werden dann in wasserunlösliche Fäden übergeführt durch Behandlung in einem zweiten Bade aus Mineralsäuren. S.

Belgisches Patent 251 [illegible]. Gebrüder Franck und D. Müller in Chemnitz und Cöln. Maschine zum Spinnen von Kunstfäden. Eine besonders gestaltete Scheibe gibt dem Fadenführer an den Enden der Bobine eine schnellere Bewegung als in der Mitte, so daß die Bobine eine bauchige Form erscheint und die Behandlungsflüssigkeit jeden Punkt des Fadens treffen kann. S.

Belgisches Patent 251415. Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft in Radebeul b. Dresden. Verfahren zur Herstellung von Viskosefäden. Man setzt eine kleine Menge Ammoniak zu den Viskoselösungen. S.

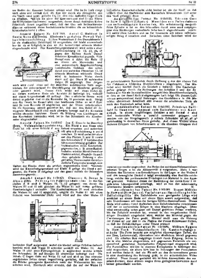
Belgisches Patent 251101. Fr. Küttner in Pirna an der Elbe. Spule zur Herstellung künstlicher Seide. Die Spule besteht aus einem Metallkern und einer Hülle aus Karton oder Papier. S.

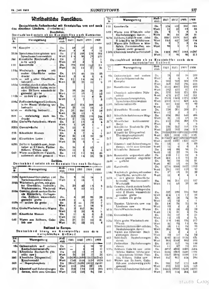
Belgisches Patent 251 [illegible]. Fr. Küttner in Pirna an der Elbe. Pumpe zum Spinnen von Kunstfäden. Die Pumpe besteht aus zwei Zahnrädern, die ineinandergreifen und durch ihre Drehung die Flüssigkeit mit sich nehmen. S.

Belgisches Patent 251427. Fr. Küttner in Pirna an der Elbe. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide mit Hilfe von Viskose. Man erhält das Fällbad, welches aus einer fast gesättigten Lösung von Natriumsulfat und Natriumbisulfat besteht. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Amerikanisches Patent Nr. 1061423. William R. Smith in Buffalo (New York). Vorrichtung zum Vulkanisieren von mit Kautschuk überzogenem Leder. In einer gut isolierten Kammer sind mehrere hohle Platten angeordnet, welche mittels hindurchströmender kalter Luft gekühlt werden. Auf diese Platten wird das mit Kautschuk überzogene Leder aufgelegt, worauf die in der Kammer vorhandene Luft durch eine Dampfheizung, welche sich,





Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Fortsetzung.)

Rumänien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Rumänien

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	19	27	27	26
		Wert	8	8	8	13
358b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	273	185	126	264
		Wert	156	96	79	170
384	Künstliche Riechstoffe (Vanille usw.)	Dz.	2	2	2	1
		Wert	10	8	3	5
411	Kunstwolle	Dz.	299	336	112	111
		Wert	31	14	8	16
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche unbedruckt	Dz.	15	46	33	33
		Wert	7	9	5	4
504b	— mit glatter Oberfläche bedruckt	Dz.	11	14	28	11
		Wert	20	25	12	9
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zelluloid wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	38	24	24	38
		Wert	11	19	7	12
505b	— andere als grobe	Dz.	12	11	6	8
		Wert	1	2	1	3
506a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse einfarbig unbedruckt	Dz.	462	274	208	65
		Wert	20	19	11	3
506b	— einfarbig, bedruckt	Dz.	38	161	19	16
		Wert	26	13	8	1
509	— mehrfarbig auch bedruckt	Dz.	315	233	198	244
		Wert	2	16	14	16
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	11	15	3	5
		Wert	1	18	1	1
521b	Gummiwäsche	Dz.	13	8	1	—
		Wert	4	18	1	1
533	Künstliche Blumen	Dz.	8	7	9	1
		Wert	20	18	29	28
561	Künstliches Leder	Dz.	55	11	9	—
		Wert	20	6	1	—
639b	Zelluloid, Galalith usw., bearbeitet zu Blättern, Platten, Röhren, Stäben usw.	Dz.	36	5	12	1
		Wert	13	3	6	6
640	Waren aus Zelluloid, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	11	12	20	45
		Wert	18	14	16	28

Serbien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Serbien

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
358b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	9	26	24	1
		Wert	1	15	9	1
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	29	43	19	5
		Wert	6	11	13	1
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	6	32	86	28
		Wert	1	6	17	6
505b	— andere als grobe	Dz.	2	—	20	7
		Wert	1	—	18	2
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	2	157	36	1
		Wert	9	20	8	5
533	Künstliche Blumen	Dz.	1	5	3	3
		Wert	11	18	6	13
640	Waren aus Zelluloid, Galalith usw.	Dz.	20	21	12	8
		Wert	20	23	15	6

Rußland in Europa.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus dem europäischen Rußland

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98a	Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	—	3	96	37
		Wert	—	0	10	15
384	Künstliche Riechstoffe (Vanille usw.)	Dz.	11	13	19	11
		Wert	21	23	37	25
360	Künstliche Düngemittel Knochenmehl	Dz.	113436	153686	112937	117143
		Wert	1768	2116	1129	1070
363	— Superphosphate	Dz.	28147	36391	19103	16520
		Wert	153	298	29	101
372	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	806	180	163	655
		Wert	223	249	84	241
411	Kunstwolle	Dz.	134	122	168	155
		Wert	11	37	18	33
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	9	9	8	5
		Wert	30	31	28	30
639a	Zelluloid, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	1161	1079	541	431
		Wert	163	437	245	194
640	Waren aus Zelluloid u. ähnlichen Formerstoffen, anderweit nicht genannt	Dz.	9	7	8	16
		Wert	90	6	7	16
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	1846	5917	10695	10297
		Wert	3	95	86	113

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach dem europäischen Rußland

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98a	Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	26	61	34	239
		Wert	4	4	4	18
99	Kampfer	Dz.	902	901	968	970
		Wert	368	353	296	355
265	Kunstbutter usw.	Dz.	3416	4062	236	463
		Wert	392	433	17	15
311	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	372	332	373	301
		Wert	473	417	143	301
358b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	2238	1813	1272	1368
		Wert	1062	1159	868	424
358c	Seifenersatzstoffe	Dz.	211	148	95	93
		Wert	17	23	7	8
290c	Künstliche Tonerde usw.	Dz.	720	201	288	271
		Wert	17	3	3	1
312	Künstliche kohlensaure Magnesia	Dz.	594	383	640	486
		Wert	21	12	19	15
317d	Künstlicher kohlensaurer Baryt	Dz.	112	766	309	175
		Wert	3	9	8	5
348	Künstliche Riechstoffe (Vanillin usw.)	Dz.	228	217	165	126
		Wert	333	263	164	112
361	Künstliche Düngemittel Thomasphosphatmehl	Dz.	780534	1281109	912337	818592
		Wert	326	2068	115	1051
362	Superphosphate	Dz.	3019661	1403773	423758	190665
		Wert	6822	1197	1537	1229
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	55	6	8	83
		Wert	11	6	6	3
365	Künstliche [illegible]	Dz.	64	60	56	75
		Wert	15	23	26	15
384a	Kunstseide ungezwirnt oder einmal gezwirnt ungefärbt	Dz.	105	11	16	5
		Wert	111	13	23	11
384b	— gefärbt	Dz.	86	18	26	11
		Wert	67	13	44	34
411	Kunstwolle	Dz.	1776	1868	1077	1303
		Wert	291	132	129	93
504a	Wachstuch grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	57	19	21	20
		Wert	11	8	4	1
504b	— mit glatter Oberfläche bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	86	311	171	187
		Wert	11	69	20	38
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zelluloid wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	337	169	225	266
		Wert	116	19	17	56
505b	— andere als grobe	Dz.	20	28	24	24
		Wert	15	13	5	1
515	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum usw.	Dz.	18	26	33	11
		Wert	19	8	3	1
521a	Grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	13	50	42	28
		Wert	16	21	9	5
521b	Gummiwäsche	Dz.	26	17	9	21
		Wert	12	12	8	5
521c	Nicht grobe Wachstuch-etc.-Waren	Dz.	119	146	126	117
		Wert	31	32	15	66
601	Elfenbeinplatten oder -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	55	11	15	26
		Wert	264	90	30	67
602	Waren aus Elfenbein, Nachahmungen davon	Dz.	5	3	4	1
		Wert	23	11	14	18
603	Schildpatt, Nachahmungen davon	Dz.	1165	1111	1131	631
		Wert	866	1348	902	108
605	Perlmutter, Nachahmungen davon	Dz.	101	117	96	138
		Wert	11	87	72	101
639a	Zelluloid, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	6072	4398	3309	3415
		Wert	1624	1069	1489	1581
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	1157	1696	1100	150
		Wert	1157	917	924	294
640	Waren aus Zelluloid, Galalith usw. anderweitig nicht genannt	Dz.	961	737	173	448
		Wert	593	552	535	115
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	16415	15389	15893	16370
		Wert	365	114	316	320

Rußland in Asien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach dem asiatischen Rußland

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
502	Kunstbutter usw.	Dz.	556	7	30	166
		Wert	14	1	2	18
253b	Sprechmaschinenwalzen und Sprechmaschinenplatten	Dz.	4	19	5	16
		Wert	3	11	3	7
[illegible]	Nicht grobe Wachstuchwaren	Dz.	3	1	30	16
		Wert	1	2	12	7
641	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderw. nicht genannt	Dz.	7	5	18	70
		Wert	6	4	12	76

Finnland.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Finnland

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	17	30	52	55
		Wert	7	11	16	27
205	Kunstbutter usw.	Dz.	2249	1097	7	316
		Wert	223	118	8	31
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	17	16	26	17
		Wert	6	3	14	17
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	14	5	6	4
		Wert	8	4	2	2
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	48	72	48	16
		Wert	5	4	2	4
360	Künstliche Düngemittel Knochenmehl	Dz.	6497	3407	2092	—
		Wert	14	40	20	—
361	— Thomasphosphatmehl	Dz.	4667	5297	—	1094
		Wert	25	21	—	34
362	— Superphosphate	Dz.	3119	3083	890	6
		Wert	22	18	5	6
373	Kitt und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	118	72	19	12
		Wert	12	4	3	1
386	Künstliche Balsame	Dz.	36	55	64	161
		Wert	9	17	12	21
414	Kunstwolle	Dz.	1612	1806	2791	2879
		Wert	153	186	230	116
504a	Wachstuch, grobes mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	64	63	63	26
		Wert	15	15	9	3
504b	— mit glatter Oberfläche bedruckt, Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	72	34	71	58
		Wert	18	8	15	13
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	41	16	21	24
		Wert	9	6	4	6
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	249	350	208	696
		Wert	21	15	12	38
508b	— einfarbig bedruckt	Dz.	412	391	837	1192
		Wert	32	36	17	76
509	— mehrfarbig und bedruckt	Dz.	3586	1173	3190	3836
		Wert	630	409	232	316
521a	Grobe Wachstuchwaren	Dz.	11	21	13	26
		Wert	2	3	3	4
521b	Gummiwäsche	Dz.	10	7	6	1
		Wert	5	5	4	6
533	Künstliche Blumen	Dz.	6	4	3	5
		Wert	6	11	7	16
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	107	110	118	125
		Wert	64	63	66	87
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	1311	1719	1669	911
		Wert	11	61	31	17

Schweiz.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus der Schweiz

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
217	Tarkal und andere chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	3439	1792	8	953
		Wert	3263	891	7	953
317d	Künstlicher kohlensaurer Baryt usw.	Dz.	156	273	118	115
		Wert	3	14	5	2
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	66	76	64	66
		Wert	168	148	706	113
360	Künstliche Düngemittel: — Knochenmehl	Dz.	1565	506	624	121
		Wert	18	6	6	6
362	— Superphosphate	Dz.	24206	20134	14142	17911
		Wert	139	111	113	113
373	Kitt und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	172	170	38	26
		Wert	11	6	3	1
386	Künstliche Balsame	Dz.	27	40	35	29
		Wert	11	20	28	16
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	927	1093	1709	2196
		Wert	1196	1621	2363	3336

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
394b	— gefärbt	Dz.	27	22	30	13
		Wert	36	33	61	25
414	Kunstwolle	Dz.	1149	851	1404	143
		Wert	104	77	67	22
505b	Feine Gewebe, bzw. durch Kautschuk usw. wasserdicht gemacht	Dz.	63	63	65	26
		Wert	12	8	8	6
533	Künstliche Blumen	Dz.	2	1	1	—
		Wert	15	7		
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	1	2	2	1
		Wert	2	2		6
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	11	11	4	6
		Wert	46	33	27	27
639a	Zellhorn, Galalith usw., rohe, Stäbe, Blätter, Röhren usw.	Dz.	125	106	77	0
		Wert	32	13	35	33
640	— Waren daraus anderweit nicht genannt	Dz.	38	22	19	16
		Wert	308	201	11	16
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	1018	120	166	208
		Wert	16	13	8	3

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach der Schweiz.

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	64	29	66	68
		Wert	19	29	30	30
205	Kunstbutter usw.	Dz.	300	112	36	36
		Wert	38	16	3	6
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	171	146	117	99
		Wert	183	136	61	99
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	795	571	370	117
		Wert	336	287	133	167
256b	Seifenersatzstoffe	Dz.	1119	4866	4796	1908
		Wert	108	268	314	163
298c	Künstliche Tonerde usw.	Dz.	46877	34164	24848	9351
		Wert	243	301	627	223
317d	Künstlicher kohlensaurer Baryt	Dz.	241	335	335	308
		Wert	4	3	8	13
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	157	153	148	102
		Wert	130	106	139	114
359a	Künstliche Düngemittel, künstlicher Guano	Dz.	1441	12133	6444	8770
		Wert	46	91	62	28
360	— Knochenmehl	Dz.	1445	12440	16692	19991
		Wert	87	164	118	190
361	— Thomasphosphatmehl	Dz.	257068	381025	420132	428625
		Wert	1947	1818	1686	2036
362	— Superphosphate	Dz.	170853	173383	111233	164482
		Wert	1074	1068	1037	1382
373	Kitt und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	347	198	177	302
		Wert	36	17	9	14
386	Künstliche Balsame	Dz.	111	84	120	114
		Wert	37	32	83	41
394a	Kunstseide ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	382	419	843	514
		Wert	308	360	186	202
394b	— gefärbt	Dz.	104	163	127	61
		Wert	643	776	329	164
414	Kunstwolle	Dz.	614	1136	1198	1219
		Wert	119	119	128	88
504a	Wachstuch, grobes mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	66	11	37	82
		Wert	13	6	13	14
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt, Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	1643	1657	1494	1197
		Wert	297	339	318	283
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	979	493	474	646
		Wert	115	141	98	94
505a	— andere als grobe	Dz.	280	303	196	75
		Wert	61	87	83	20
506	Gewebe mit Zellhorn usw. überstrichen	Dz.	49	21	11	14
		Wert	30	9	9	9
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	3036	3379	2854	2186
		Wert	194	219	190	116
508b	— einfarbig bedruckt	Dz.	1535	1703	1596	1023
		Wert	136	147	132	67
509	— mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	11366	20185	15523	12187
		Wert	1403	1518	1194	628
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum	Dz.	736	799	670	649
		Wert	15	76	63	60
521a	Grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	47	14	40	80
		Wert	13	4	9	11
521b	Gummiwäsche	Dz.	112	96	62	68
		Wert	100	82	38	48



Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1913	1912	1909	1904
373c	Nicht grobe Wachstuchwaren	Dz.	423	167	165	164
		Wert	66	69	48	74
539	Künstliche Blumen	Dz.	222	184	109	116
		Wert	473	399	311	317
554	Künstliches Leder	Dz.	331	196	103	176
		Wert	74	17	11	14
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	9	9	3	6
		Wert	69	32	11	29
603	Schildpatt, Nachahmungen davon	Dz.	11	10	9	14
		Wert	39	8	6	6
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	3	1	1	1
		Wert	26	3	2	3
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blöcke, Rohre	Dz.	393	476	741	413
		Wert	129	249	354	222
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	199	91	65	49
		Wert	68	46	28	26
640	Waren aus Zellhorn, anderweitig nicht genannt	Dz.	732	617	475	456
		Wert	1619	1612	382	290
690a	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	29216	30267	43018	37372
		Wert	617	618	613	715

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung von α-γ-Butadien und seinen Derivaten. Von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutsche Patent-Anmeldung B. 63 216, vom 22. Mai 1911). Es ist bekannt, daß Terpene, insbesondere Limonen, bei höheren Temperaturen in Isopren übergehen, das seinerseits leicht in Limonen zurückverwandelt werden kann. Diese Vorgänge erscheinen als einfache Polymerisations- bezw. Depolymerisationsprozesse gemäß dem Schema

$$C_{10}H_{16} \rightleftarrows C_5H_8$$

Dieser Auffassung entsprechend, sowie man Isopren als Hemiterpen. Es wurde nun die überraschende und technisch wertvolle Beobachtung gemacht, daß Kohlenwasserstoffe, die keine Terpene sind, und zwar speziell hydrierte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, welche mindestens eine Doppelbindung enthalten, in der Hitze unter Bildung von α-γ-Butadienen zerfallen. Steht an dem Kohlenstoffatom, an dem die Doppelbindung sich befindet, z. B. eine CH_3-Gruppe, so erhält man Isopren, bezw. aus höher alkylierten Verbindungen seine Homologen. Sie entsteht z. B. aus Δ_1-Tetrahydrotoluol durch Erhitzen Isopren, indem das Kohlenwasserstoffmolekül wahrscheinlich im Sinne des folgenden Schemas zerfällt:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH \\ C \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \quad CH \\ C \\ CH_3 \end{array}$$

Ähnlich den hydrierten Benzolderivaten verhalten sich die analog konstituierten Cyclopentene. Statt von den fertigen Kohlenwasserstoffen der genannten Art auszugehen, kann man auch Verbindungen verwenden, die in jene übergeführt werden können, indem man solche Verbindungen z. B. im gleichen Apparat andererseits zunächst bei mäßigen Temperaturen und unter Anwendung von Katalysatoren oder sonstigen reaktionsfördernden Körpern in die teilweise hydrierten Kohlenwasserstoffe überführt und sodann unter entsprechenden Bedingungen weiter bis zur Bildung der Butadiene spaltet. So erhält man beispielsweise Isopren durch sukzessives Erhitzen von Hexahydro-o-kresol bei Gegenwart von wasserabspaltenden Mitteln wie Ton, wobei intermediär Tetrahydrotoluol entsteht:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CHOH \\ CH \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH \\ C \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \text{Isopren}$$

Die oben genannten Verbindungen können für sich, oder mit indifferenten Gasen gemischt, bei gewöhnlichem oder höher verminderten Druck auf höhere Temperaturen erhitzt werden, wobei man zweckmäßig dafür sorgt, daß das gebildete Butadien bezw. seine Homologen nicht allzu lange den hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

Beispiele. I. Durch einen Reaktionsraum, der auf erbrachte Rotglut erhitzt wird, leitet man die Dämpfe von Tetrahydrotoluol, Dämpfen und Stickstoff. Die den Reaktionsraum verlassenden Gase werden fraktioniert abgekühlt, wobei zunächst die höher siedenden Bestandteile, unverändertes Ausgangsmaterial etc. kondensiert werden, während in den niedriger siedenden Bestandteilen sich das Isopren befindet. Statt die Tetrahydrotoluoldämpfe mit Stickstoff zu verdünnen, kann man sie auch bei vermindertem Druck durch den Erhitzungsraum leiten. Die Heizung kann von außen oder innen erfolgen. II. Durch einen auf Rotglut erhitzten Reaktionsraum leitet man Dämpfe von Tetrahydrobenzol. Das entstehende α-γ-Butadien wird von unverändertem Ausgangsmaterial und gasförmigen Zersetzungsprodukten nach den Angaben des Beispiels I abgetrennt. Ersetzt man in obigem Beispiel das Tetrahydrobenzol durch das 1-Methyl-Δ1-Cyclopenten, so erhält man gleichfalls einen Kohlenwasserstoff der α-γ-Diendiolreihe, dem nach seinen Eigenschaften und seiner Bildungsweise sehr wahrscheinlich die Konstitution $CH_2{:}CH - CH = CH - CH_3$ (Piperylen von Thiele) zukommt. Analog verfährt man bei Verwendung anderer Kohlenwasserstoffe der eingangs gekennzeichneten Art. III. Durch eine Quarzröhre, welche in der ersten Hälfte mit Aetzkalk beschickt und auf ca. 400° in der zweiten Hälfte leer und auf völlige Rotglut ist, leitet man die Dämpfe von Chlorcyclohexen. Das Chlorcyclohexen zerfällt zunächst in Salzsäure, die vom Kalk gebunden wird, und in Tetrahydrobenzol, welches dann weiter in Erythren und Aethylen zerfällt. Die Abtrennung des Erythrens von Aethylen und unverändertem Ausgangsmaterial kann durch fraktionierte Abkühlung erfolgen. Statt bei gewöhnlichem Druck kann man auch bei vermindertem Druck arbeiten. IV. Durch einen mit Tonstücken gefüllten Reaktionsraum, dessen Innentemperatur von der Eintrittsstelle der Dämpfe von ca. 200—300° bis auf etwa 500° (dunkle Rotglut) ansteigt, leitet man ein Gemisch von Hexahydro-o-kresoldämpfen und Kohlensäure. Hierbei zerfällt das Hexahydro-o-kresol zunächst unter Bildung von Tetrahydrotoluol und Wasser und ersteres dann weiter zu Isopren und gasförmigen Zersetzungsprodukten. Aus den den Reaktionsraum verlassenden Gasen wird das Isopren, wie in Beispiel I angegeben, isoliert. Auch hier kann die Zersetzung bei vermindertem Druck vorgenommen werden. Zweckmäßig entfernt man bei vorstehender Ausführungsform das in erster Stufe entstehende Wasser z. B. durch ein in den Reaktionsraum eingeschaltetes Kondensationsgefäß aus den Tetrahydrotoluol bezw. -toluoldämpfen. Analog verfährt man bei Verwendung anderer cyclischer Alkohole.

Die Prüfung von Kinofilms. Ueber die Untersuchungsmethoden dieser neuen Industrie berichtete in einem Vortrag vor dem Verein Deutscher Chemiker Dr. Buswill Berlin, worüber wir der „Zeitschrift für angewandte Chemie" die folgenden Angaben entnehmen: Die systematischen Prüfungen des Kinofilms, denen speziell die französische Kinematographen-Industrie ihren großen Aufschwung sowie die Güte ihrer Produkte zu verdanken hat, werden leider in anderen Ländern, so auch in Deutschland, noch sehr vernachlässigt. Im Gegensatz zu den in der Photographie gebräuchlichen Roll- und Planfilms, deren Unterlagen zum größten Teile aus Zelluloidblöcken gehobelt werden, wird man die Kinofilms durch Ausgießen einer Zelluloidlösung auf kontinuierlich arbeitende Maschinen her. Durch diese Fabrikation sind bereits besondere Eigenschaften der Kinofilms gegeben. Während nämlich ein aus Blöcken gehobelter Film bereits in seinem Rohstoff die erforderliche Trockenheit und Härte besitzt, ist dies naturgemäß beim gegossenen Film anders. Ein solcher Film muß, der einem guten Fabrikat wenigstens, noch längere Zeit nachtrocknen, bis er die erforderliche Konstanz besitzt. Schon in diesem Punkte wird von seiten bei den vielen neu entstandenen Fabriken, stark gesündigt, wodurch große Unannehmlichkeiten für den Konsumenten entstehen. Denn ein solcher Film trocknet mehr und mehr aus und verändert hierdurch fortwährend seine Dimensionen, so daß er nach verhältnismäßig kurzer Zeit zerreißt und unbrauchbar wird. Ebenfalls in unsachgemäßer Fabrikation der Unterlage liegt eine andere Fehlerquelle der Films, durch welche er im Kinematographen-Apparat auch stark abgenutzt wird. Jeder Film besitzt nämlich eine Gießseite und eine Trocknungsseite. Erstere ist die, mit welcher er auf der gewissermaßen Gießunterlage anliegt, während die entgegengesetzte die Trocknungsseite ist. Durch das so bedingte einseitige Trocknen werden im Inneren nicht nachgetrockneter Films Spannungsdifferenzen hervorgerufen, die ein „Werfen" nach der Trockenseite verursachen. Ein solcher Film liegt im Fenster des Kinematographen nicht genügend plan, beeinträchtigt daher die Projektion und ist infolge seiner Eigenbewegung mehrerer Abnutzung ausgesetzt. Diese Spannungsdifferenzen werden auch durch die sogenannte Vorpräparation verursacht, die den Zweck hat, ein Haften bezw. Nichthaften der photographischen Emulsion von der Unterlage zu sichern. Bekanntlich werden die Kinofilms in möglichst großer Länge geliefert. Zum größten Teil werden sie nach dem Ueberziehen mit photographischer Emulsion mit Rotationsschneidmaschinen zerschnitten, so daß sie unter starkem Zug aufgerollt werden. Ist nun die Emulsion nicht genügend ausgetrocknet, oder ist während dieses Teiles der Fabrikation eine zu große Feuchtigkeit in der Atmosphäre, so entstehen durch elektrische Entladungen partielle blitzartige Belichtungen, die besonders beim Negativfilm recht störend empfunden werden. Welche Anforderungen werden nun an einen guten Kinofilm gestellt? In der Hauptsache verlangt man, daß der Film konstant, genügend geschmeidig und dennoch genügend fest ist, damit er etwa 400- bis 1000mal durch den Kinematographen-Apparat projiziert werden kann. Seine photographische Emulsion soll sich weder in der Nässe, noch nach dem Trocknen von der Unterlage lösen oder durch etwaige in ihren photographischen Eigenschaften, selbst bei längerer Lagerung, beeinträchtigt werden. Die Unterlage soll ebenfalls weder im nassen noch im trockenen Zustande in ihren Größenverhältnissen sich verändern, der Film



Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

Erteilungen.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

unter Mitwirkung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Püttlingen i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Juli 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 13

Einige Bemerkungen über künstliches Leder *)

Von René Mahen

Mitteilung aus dem Laboratorium der Lederversuchsstation in Paris.

Die in Paris erscheinende technische Rundschau „Le Cuir" wendet sich in ihrer Nummer vom 15. Januar dieses Jahres gegen eine von seiten der französischen Armee ergangene Bestellung auf ungefähr 200000 aus Kunstleder gearbeitete Montierungsstücke. —

Soll Leder nach und nach abgeschafft werden? Sollen mehr oder weniger künstliche Ersatzstoffe (Pseudoleder) das altgewohnte Material verdrängen, dessen sich der Mensch von jeher bei seiner Arbeit im Krieg und im Frieden bediente, und das ihm stets gute Dienste leistete?

A priori scheint es, daß echtes Leder in seinen Eigenschaften überhaupt nicht ersetzt werden konnte. Ein alter Gerber wird mit berechtigtem Stolz sagen, daß seine in Gruben gegerbte Ware völlig unübertrefflich sei. — Trotz seines relativ geringen spezifischen Gewichtes ist Leder außerordentlich widerstandsfähig und dabei doch geschmeidig, obgleich es die massive Struktur des Kautschuk, die der Luft keinen Zutritt gestattet, nicht besitzt, ist es fest undurchdringlich, wiewohl es einer sehr leicht verweslichen Substanz entstammt, vermag es doch der Fäulnis in hohem Maße zu widerstehen. Solche Eigenschaften sind im allgemeinen auch den künstlichen Ersatzstoffen eigen und haben deren Verwendung an Stelle von echtem Leder ermöglicht. Für die einzelnen Fälle der Praxis werden in der Regel nur bestimmte Eigentümlichkeiten des Leders besonders ausgenutzt. Bei Riemen verlangt man Widerstandskraft gegen Zug, bei Sohlen Widerstand gegen Abnutzung durch Reibung, sowie Wasserdichtheit, Bandagen für Pneumatiks müssen geschmeidig, dabei fest sein und dürfen sich nur wenig erhitzen. Wir verlangen aber beim Sohlleder keine große Biegsamkeit und auf der andern Seite kann ein nicht absolut undurchlässiger Riemen trotzdem gute Dienste tun. Es werden wohl nur in ganz seltenen Fällen alle Eigenschaften ausgenutzt. Gerade dieser Umstand erlaubt nun die Anwendung spezieller Sorten von künstlichem Leder und man macht davon um so mehr Gebrauch, als Naturleder [illegible] einen beträchtlichen Handelswert besitzt. Die Behauptung indessen, daß ein auf künstlichem Wege hergestelltes Leder in allen Fällen und in gleichem Maße verwendet werden könne wie echtes, scheint mir eine Utopie der betreffenden Erfinder zu sein. Um sich hiervon besser zu überzeugen, genügt es, die verschiedenen bis jetzt hergestellten Produkte etwas näher zu betrachten und im folgenden soll dies in möglichst gedrängter Form geschehen.

Die künstlichen Leder lassen sich etwa einteilen in vier Gruppen:

I. Kunstleder, die als Grundlage einfache Gewebe aufweisen (Gruppe der Pegamoide),

II. Kunstleder, die aus übereinandergeschichteten, mit Hilfe von Klebstoffen verbundenen Geweben bestehen,

III. Kunstleder, gebildet aus vegetabilischen oder animalischen Fasern, die als Vliese verfilzt, oder auf geeignete Weise aneinandergeklebt sind,

IV. Kunstleder, die durch Auswalzen gewisser plastischer Massen erhalten wurden.

Diese letzte Gruppe umfaßt eine sehr große Anzahl von Produkten. Einige Erfinder stellen eine Paste aus Lederabfällen her, andere verwenden dazu Sehnen oder Gedärme, Oele, Kautschuk, Mineralstoffe. Manche Fabrikate sind rein empirisch zusammengesetzt und scheinen von modernen Alchimisten herzurühren, ihr Wert ist oft mehr als zweifelhaft. Beim eingehenden Studium scheint es einem, als ob man des öfteren neue Präparate nur eines neuen Patentes wegen hergestellt hätte, dazu bestimmt, mit einem früheren, das einigen Erfolg gezeitigt, zu konkurrieren.

Die Leder nach Art des Pegamoid sind hergestellt teils aus Papier, das mit mehr oder weniger starker Gelatinelösung und nach dem Trocknen mit Formalin behandelt ist, teils aus Baumwollgeweben, die einen Ueberzug aus Zelluloid, Zelluloseazetat oder Kollodium haben. Durch Zusatz einer gewissen Menge Rizinusöl ist diese Schicht geschmeidig gemacht.

Die Ersatzstoffe aus übereinandergelegten Geweben enthalten Schichten von Baumwolle

---

* Original in Französisch, Collegium 1913, No. 517, 209.

Leinen, Jute oder anderen Textilfasern, welche untereinander mit einer klebenden Substanz verbunden sind, die gegen Wasser beständig ist. Gewöhnlich wird hier zu Kautschuk angewandt. Künstliche **Schuhsohlen** stellt man in folgender Weise her: Es werden mehrere Schichten von Geweben mit Hilfe von Mehl, elastischem französischen Leim und Kautschuk miteinander verbunden und zusammengepreßt. Um die Festigkeit zu vermehren und die Abnutzung zu vermindern, ist die Sohle mit Reihen versenkter, auf beiden Seiten der Sohle festgehämmerter Nieten versehen.

Die aus **verfilzten Fasern** zusammengesetzten Kunstleder enthalten teils vegetabilische teils animalische Faserstoffe. Von jenen kommen die langen Ramiefasern, die des japanischen Maulbeerbaumes, Jute, Hanf, Baumwollfasern in Betracht. Sie werden ohne weitere Behandlung oder aber auch nach dem Imprägnieren mit alkalischen Laugen, Oelen, Kaliumbichromat oder anderen Stoffen verarbeitet. Ist die Masse mit Kautschuk oder Albumin behandelt, so wird sie getrennt und gepreßt. Auch Leim und Glyzerin finden hier Verwendung. — Die tierischen Fasern, welche zum Zwecke der Herstellung eines Leder-Ersatzes verfilzt werden, stammen von Sehnen, Gedärmen, Muskeln, welche in der Richtung der Fasern zerschnitten wurden. Sie werden zum Beispiel getrocknet, gekrampelt, verfilzt in Lösungen von Säuren oder Alkalien geschwellt, dann mit Albumin oder Seifen behandelt. Die Faserbahnen können noch mit Lösungen plastischer Harze mit gekochten Oelen oder Firnis imprägniert werden. Noch einfacher ist es, diese Produkte nach Entfernen des Fettes zu gerben oder mineralische wasserunlösliche Niederschläge darauf zu fixieren.

Die durch **Anwendung von Mitteln** gewonnenen Leder sind meistenteils mit Hilfe von wirklichen Lederabfällen hergestellt. Diese Abfälle werden auf rein mechanischem Wege möglichst zerkleinert, durch Säuren oder Aetzalkalilösungen in Teigform übergeführt, mit Klebstoffen wie wir sie bereits erwähnt haben gemischt, gepreßt, nachdem sie entsprechend geformt worden. Unter den hier in Betracht kommenden Bindemitteln finden wir Dextrin, Natronseifen und Zinksalze, Albumin, das mit einer Gerbstofflösung niedergeschlagen wird, Firnis, Viskose.

Lederleinwand ist Leinwand, die mit Lederabfällen überzogen wurde, der künstliche Narben ist entweder auf das Gewebe oder auf die gegerbte Seite aufgepreßt worden. Eine Nachbildung von **Gemsenleder** stellt man in der Weise her, daß man Gewebe oder Papier mit Leim und Korkmehl überzieht und äußerst feine Velourfaserchen darüber streut.

Diese angeführten Arten der Fabrikation mögen genügen, eine vollständige Aufzählung würde zu weit führen.

Wir können ersehen, daß die Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders mannigfaltigster Art sind, daß aber noch kein einziges dahin führt, ein Leder zu erhalten, das man als wirklich wieder mit Lederbestandteilen aufgebaut, als **regeneriertes** bezeichnen konnte. Ich versuche darunter einen Verband von Hautfasern durch eine Substanz von **Albuminoidcharakter**, ähnlich dem Corium. Vor kurzem habe ich einen derartigen Versuch im Laboratorium der Lederversuchsstation zu Paris ausgeführt. Ich bin von Lederabfällen ausgegangen und habe dieselben mehrere Tage in gewöhnlichem kaltem Wasser eingeweicht. Sodann brachte ich sie in einen Apparat mit Rührvorrichtung, der Wasser von 40° C enthielt. Das warme Wasser wurde beständig erneuert bis dasselbe vollkommen klar blieb. Nun folgte eine lauwarme 10prozentige Sodalösung, die nach einiger Zeit bei andauerndem Rühren durch eine frische Lösung ersetzt wurde. Der Gehalt an Soda ging bis auf 5% herunter. Das Rühren setzte man solange fort, bis die Lederabfälle keine Stoffe mehr an die Sodalösung abgaben. Sie wurden alsdann in warmes Wasser gebracht, mit einer wäßrigen Lösung von Pankreatin und schließlich dann mit einer 7prozentigen Aetznatronlösung verrührt. Die Masse fühlte sich nun etwas klebrig an. Es gelang mir, bei meinen ersten Versuchen mit Hilfe einer Zange, in der Folge dann mit einem Farbenreiber, die dünnen, biegsamen Lederfasern vollständig zu isolieren. Wurden sie in ein Gefäß mit Wasser gebracht, so sammelten sie sich am Boden an und verflochten sich gegenseitig zu einer Art Filz, der zuerst zwischen den Fingern, dann auf mechanischem Wege ausgepreßt eine biegsame Platte darstellte, welche gegen Zug erstaunlich widerstandsfähig war. Diese kleine Platte konnte gefärbt und garniert werden. So geben also einfach gepreßte Lederfasern ein ziemlich widerstandsfähiges Kunstleder (Cuir Incisée). Es bleibt nun noch übrig, um ein **regeneriertes Leder** zu erhalten, sie mittels einer Substanz von Albuminoidcharakter, welche dann durch Gerbstoff, Formaldehyd, Chinon unlöslich wird, zu verbinden. Mit Versuchen zur Lösung dieser Aufgabe bin ich augenblicklich noch beschäftigt.

Der Chemiker kann künstliches Leder von echtem in den meisten Fällen durchaus leicht unterscheiden. — Wie die **Untersuchung** der Lederersatzstoffe im allgemeinen vorgenommen werden kann, wollen wir nunmehr kurz betrachten.

Eine oberflächliche Prüfung wird erkennen lassen, ob das Produkt Gewebe oder dergleichen zur Grundlage hat oder ob es sich lediglich um eine Masse handelt. Wir haben gesehen, daß Gewebe oder Papier oftes mit Firnis, Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid oder Viskose überzogen sind. Sehr häufig wird man die Schichten in Alkohol-Aether auflösen können und es zeigt sich dann, ob Gewebe oder Papier als Unterlage vorhanden ist. Wünscht man zu erfahren, welche Art von Gewebe vorliegt, so zerreibt man es mit der Hand in Alkohol-Aether oder in Aceton, um die zusammenhängenden Partien zu lösen. Das Gewebe zerlegt sich so in die einzelnen Fasern und diese werden mit Hilfe des Mikroskops untersucht. Es kann weiter mit einer kochenden Natronlauge in der Stärke von 8° Bé behandelt werden, wodurch die animalischen Fasern sich auflösen, die vegetabilischen dagegen erhalten bleiben. Ist festgestellt worden, daß nur animalische Faserstoffe zugegen sind, so kocht man mit Chlorzinklösung. Löst sich nichts auf und gibt alkalische Bleilösung Schwarzfärbung, so kann man auf die alleinige Anwesenheit von Wolle schließen. Zeigt sich bei der Einwirkung der 8° Bé starken Lauge, daß sowohl vegetabilische als auch animalische Fasern vorliegen, so behandelt man mit kochender Chlorzinklösung. Löst sich nichts auf, so beobachtet man das Verhalten zu Salpetersäure. Diese färbt die Wollfasern gelb, während die vegetabilischen Fasern weiß bleiben. (Im allgemeinen verwendet man Baumwolle bei den Kunstledersorten, welche Gewebe als Basis haben.) — Besteht der Ueberzug aus **Firnis**, so läßt er sich mit Alkohol-Aether und Benzin nur sehr schwer entfernen. In diesem Falle übergießt man die Probe mit Natronlauge und erhitzt auf dem Wasserbade, bis das Oel verseift ist. Mit verdünnter Salzsäure wird dann die Seife zersetzt und die Fettsäuren können gewogen werden. Die in der Deckmasse enthaltenen Mineralstoffe setzen sich während der Verseifung in der Flüssigkeit zu Boden und man kann sie nach dem Abfiltrieren quantitativ bestimmen. Sind **Kautschuk**

oder Guttapercha zugegen, so gibt sich dies schon beim Verbrennen des Kunstleders am charakteristischen Geruch zu erkennen. Die quantitative Bestimmung dieser Substanzen erfolgt in der Weise, daß man 5 g mit 50 ccm Toluol in einem Erlenmeyer kocht. Das Toluol wird öfter abgegossen und durch frisches ersetzt. Nach dem Abdestillieren wird der Rückstand gewogen. Man erkennt den Kautschuk an seinem Geruch beim Verbrennen und an dem passiven Verhalten gegenüber alkoholischer Natronlauge. Ist das Gewebe mit Guttapercha überzogen, so wird in derselben Weise verfahren. Guttapercha unterscheidet sich vom Kautschuk durch den Geruch beim Verbrennen, durch die geringe Elastizität, die Fähigkeit in lauwarmem Wasser zu erweichen und plastisch zu werden.

In Deckschichten, welche Rizinusöl und Nitrozellulose enthalten, lassen sich diese wie folgt erkennen. Man digeriert eine bestimmte Gewichtsmenge des betreffenden Produktes mit einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Alkohol. Die Nitrozellulose löst sich auf, während alles übrige am Boden des Gefäßes zur Ausscheidung gelangt. Man bestimmt dieses Unlösliche durch Filtration und Wägung. Das Filtrat wird in einer Schale zur Trockene verdampft und ebenfalls gewogen. Um den Trockenrückstand als Nitrozellulose zu charakterisieren, gibt man einige Tropfen konzentrierter Natronlauge und etwas Wasser in die Schale und kocht, wobei sich salpetersaures Natron bildet. Durch Schwefelsäure, die man nach dem Erkalten zugibt, wird Salpetersäure in Freiheit gesetzt, die man an der Blaufärbung erkennt, welche schwefelsaure Lösung von Diphenylamin hervorruft. Rizinusöl läßt sich mit einer Mischung von Alkohol-Aether ausziehen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit konzentrierter Natronlauge behandelt und die Masse soweit abgedampft, bis sie sich dunkelfärbt. Der nun entstehende weiße Rauch zeigt charakteristischen Geruch. — Ueberzüge von Viskose wurden durch starke Natronlauge festgestellt, welche auf Viskose schwellend wirkt. Petroläther, Benzin, Alkohol-äther lassen hier kaum eine Einwirkung wahrnehmen.

Ist das zu untersuchende künstliche Leder aus einer bestimmten Masse hergestellt, so behandelt man zunächst mit kochendem Wasser, dann mit einer Anzahl von Lösungsmitteln. Auf diese Art gelingt es, die hauptsächlichsten der in Frage kommenden Stoffe festzustellen. Durch Veraschen ermittelt man nach den gewöhnlichen Methoden die Mineralbestandteile.

Nachdem wir nun die verschiedenen Gruppen der künstlichen Leder betrachtet haben, läßt sich ihre Bedeutung besser beurteilen und wir werden sagen müssen, daß sie das echte Leder in seiner Existenz nicht bedrohen können. Den Produkten nach Art des Pegamoids fehlt die Stärke und der Stand, jenen aus übereinandergeschichteten Geweben eine gewisse Gleichmäßigkeit; sie besitzen außerdem, der Kautschuk, die Guttapercha, welche vielfach in der Komposition enthalten sind, oxydieren sich ziemlich rasch und verursachen dann, daß das Ganze bricht. Dies sind einige der Fehler, die den Ledersatzstoffen anhaften.

Wenn ein neues Produkt mit so hervorragenden Eigenschaften auftauchen würde, daß es in allen Punkten mit dem echten Leder wetteifern könnte, so würde trotzdem die Lederindustrie nicht zum Verschwinden gebracht werden können. Glaubte man doch auch, daß die Gasthofbesitzer infolge des Baues von Eisenbahnen und dem Verschwinden der Postkutschen um ihr Hab und Gut gebracht würden — der Automobilverkehr indessen trug dazu bei, daß die Geschäfte sich wieder hoben. Not macht erfinderisch. Es sei nur daran erinnert, daß wir unsere Zuckerindustrie der Kontinentalsperre verdanken. Wäre der Verbrauch an Leder durch irgendein neues Produkt ernstlich in Frage gestellt, dann würden andere Herstellungs- oder Verwendungsarten auftauchen, die für die Lederindustrie neue Erfolge brächten. Ich glaube, daß sich die Lederfabrikanten unnötig darüber aufregen, wenn das Kriegsministerium künstliches Leder kauft. Für die Bedürfnisse der Armee können auch derartige Waren in Frage kommen und eine geeignete Verwendung finden. Die Lederindustriellen werden besonders darauf zu achten haben, daß die Ersatzstoffe nicht unnötig überhand nehmen und wenn auch zufällig versucht wird, echtes Leder durch künstliche Materialien zu ersetzen, so wird in Fällen, zu denen diese letzteren sich schon ihrer Natur nach nicht eignen, das echte Leder auch andauernd seinen Rang behaupten.

Die Fabrikation hohler Kautschukbälle.

Von Ingenieur F. Hoffmann, Berlin-Friedenau.

Zu den wichtigsten Massenartikeln der Kautschukindustrie gehört der Kautschukball. War dies schon zu einer Zeit der Fall, in der die Bälle im wesentlichen als Kinderspielzeug Verwendung fanden, so gilt es heutzutage infolge der zunehmenden Verbreitung des Sports in noch stärkerem Maße. Allein an Tennisbällen liegt ein sehr erheblicher Bedarf vor, um so mehr, als bei uns erfreulicherweise das deutsche Fabrikat allmählich das ausländische verdrängt, nachdem sich sowohl Sportverbände als auch das große Publikum davon überzeugt haben, daß die erstklassigen deutschen Tennisbälle in jeder Beziehung den ausländischen gleichwertig sind.

Die Herstellung der Kautschukbälle erfolgt fast ausnahmslos aus einer gezogenen Platte etwa von 1½ bis 2½ mm Stärke, je nach Größe und Zweck der Bälle, aus der man die zur Zusammensetzung der Bälle nötigen Stücke ausschneidet. Meist sind für einen Ball vier Teile erforderlich, welche die Gestalt eines Kreisvierecks besitzen und an den Rändern miteinander verbunden werden. Man gestaltet die Bälle indessen auch aus zwei Platten, einer einzigen oder einem nahtlosen Schlauchstück. Nach dem Formen der Ballteile findet das Vereinigen zu einem geschlossenen Hohlkörper statt; zum Teil wird dies gleichzeitig mit der Formgebung ausgeführt. Die Hohlkörper werden sodann in Formen vulkanisiert, wodurch sie erst ihre richtige Gestalt erhalten, hierauf abgeschliffen, aufgeblasen und gefärbt, bemalt, mit Bildern oder einer Stoffumkleidung versehen oder sonst wie verziert.

Bei diesen verschiedenen Arbeiten werden mancherlei Maschinen und Vorrichtungen benutzt, immerhin aber bleibt noch vieles der Handarbeit überlassen.

Das Formen der Ballteile

Das Ausschneiden der Teile wird unter Benutzung von Schablonen ausgeführt, an denen mit einer Schere entlang geschnitten wird. Hierbei halten die Arbeiterinnen die Schere schräg, so daß die Schnittfläche etwa unter 45 Grad gegen die Werkstückfläche geneigt ist. Dies ergibt eine verhältnismäßig breite Schnittfläche, und da in dieser die Vereinigung der Ballteile erfolgt, man entsprechend große Haftfläche. Die bei der Handarbeit entstehenden Abweichungen der einzelnen Teile

von einander kommen für gewöhnlich nicht in Betracht. Handelt es sich indessen um Tennisbälle oder andere, welche ein bestimmtes Gewicht besitzen müssen, dann muß schon bei dem Ausschneiden sorgfältig auf Gleichmäßigkeit geachtet werden und ist eine ständige Prüfung des Gewichts der einzelnen Teile unerläßlich. Wie genau hierbei gearbeitet wird, geht beispielsweise daraus hervor, daß für Tennisbälle folgende Bestimmungen eingehalten werden: Gewicht nicht weniger als 51,15 g, nicht mehr als 56,7 g; Durchmesser nicht weniger als 63,5 mm und nicht mehr als 65,1 mm.

Anstatt von Hand kann das Ausschneiden der Ballteile auch mittels Stanzmaschinen bewirkt werden, oder man walzt den Kautschuk mit einem Kalander, dessen Walzen den Werkstücken entsprechende Gravierungen besitzen (D. R.-P. Nr. 59331).

Wesentlich verschieden von der bisher erläuterten Arbeitsweise ist die Formgebung der Teile, wenn der Ball aus zwei halbkugelförmigen Stücken hergestellt wird. E. A. Lejeune (D. R.-P. Nr. 14569) bedient sich hierbei einer Prägemaschine, deren Stempel eine Kautschukplatte in eine Matrize hineindrückt, so daß sie die Gestalt einer Halbkugel erhält. Damit auch hier die Haftfläche möglichst groß ist, wird der Rand der Halbkugel schräg gestaltet, indem der Stempel mit einem entsprechenden Ansatz versehen ist, der die Matrize oben abschließt. Eine ähnliche Vorrichtung von H. Hamet (D. R. P. Nr. 125875, Österr. P. Nr. 5503, Amerik. P. Nr. 673982, Brit. P. Nr. 8515 v. J. 1900) ist in Figur 1 im Vertikalschnitt veranschaulicht. Auf den Säulen 1 ist eine Platte 2 beweglich, die mit Heizkammern 3 versehen ist und eine halbkugelförmige Matrize 4 trägt. Durch die Platte 2 und bis in die Höhlung der Matrize hinein erstreckt sich ein Kanal 5, der durch eine biegsame Leitung und einen Wechselhahn entweder an eine Vakuum- oder an eine Druckluftleitung angeschlossen ist. Ueber der Platte 2 ist ebenfalls an den Säulen 1 eine

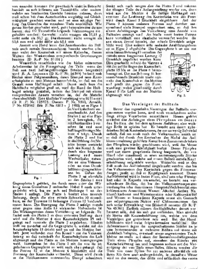


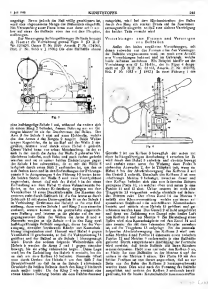
Fig. 1

Gegenplatte 6 geführt, die durch einen unter der Wirkung eines Gewichtes 7 stehenden Hebel 8 nach unten gedrückt wird, bis sie sich auf Stellringe 9 an den Säulen 1 auflegt. Die Platte 6 besitzt eine zentrale Bohrung, durch die eine mittels Schraube 10 einstellbare, an der Traverse 11 befestigte Patrize 12 hindurchtreten kann. Die Bewegung der Platte 2 erfolgt mittels einer gegen eine Rolle 13 wirkenden Hubscheibe 14. Die Wirkungsweise dieser Vorrichtung ist folgende: Befindet sich die Platte 2 in ihrer untersten Stellung, dann wird auf die Matrize 4 eine Kautschukplatte 15 aufgelegt und sodann die Platte 2 angehoben. Hierbei trifft sie zunächst auf die Gegenplatte 6, welche auf die Kautschukplatte 15 drückt und sie auf der Matrize festhält. Jetzt verbindet man den Kanal 5 mit der Vakuumleitung, so daß unterhalb der Kautschukplatte die Luft abgesaugt und die Platte in die Matrize hineingezogen wird. Inzwischen ist die Platte 2 mit der von ihr angehobenen Gegenplatte so weit nach oben gelangt, daß die Patrize 12 in die Matrize 4 hineintritt und die Formung des Kautschuks vollendet. Diese wird durch in die Heizkammern eintretenden Dampf unterstützt. Senkt sich nach einiger Zeit die Platte 2 und nehmen die übrigen Teile ihre Anfangsstellung wieder ein, dann wird aus der Matrize 4 die fertige Halbkugel entnommen. Zur Loslösung des Kautschuks von der Form wird durch Kanal 5 Druckluft eingeblasen. Auf der Platte 2 können mehrere Formen und daher entsprechend viele Stempel angeordnet sein, so daß bei einem Arbeitsgange der Vorrichtung eine Anzahl von Ballteilen erzeugt wird. An Stelle einer festen Patrize kann vorteilhaft eine elastische verwendet werden, die aus einem Beutel besteht, der mittels Druckluft aufgebläht wird. Eine weitere sehr einfache Ausführungsform ist in Figur 2 abgebildet. Die Gegenplatte 6 ist hier mit einer inneren Bohrung 16 versehen, der mittels einer biegsamen Leitung 17 Druckluft zugeführt werden kann. Dies geschieht, sobald die Matrize 4 mit der auf ihr liegenden Kautschukplatte 15 bis an die Platte 6 herangebracht ist. Die aus Bohrung 16 herausströmende Druckluft treibt nunmehr den Kautschuk an die Matrize und preßt ihn gegen die Formwandung, wobei gleichzeitig durch Kanal 5 die Luft aus der Matrize abgesaugt wird.

Fig. 2.

Das Vereinigen der Ballteile

Bevor das eigentliche Vereinigen der Ballteile vorgenommen werden kann, sind noch verschiedene unbedingt nötige Vorarbeiten auszuführen. Hierzu gehört zunächst das Anbringen eines Pfropfens im Innern des Balles, der bei dem späteren Aufblasen eine wichtige Rolle zu spielen hat. Er besteht aus einem zylindrischen Stück Kautschukmasse, die nur so wenig Schwefel enthält, daß sie noch nach der Vulkanisation weich ist, so daß der durch das Eintreiben der Nadel der Aufblasvorrichtung gebildete Kanal beim Zusammensinken des Pfropfens wieder geschlossen wird, weil die Masse noch eine gewisse Klebrigkeit besitzt. Dieser Pfropfen wird aus einem gespritzten Strang hergestellt, der von Hand oder maschinell in etwa zentimetergroße Stücke geschnitten wird, welche auf einen Ballteil mittels Kautschuklösung aufgeklebt werden. Weiterhin muß in den Ball noch das Aufblähmittel eingebracht werden, das bei der Vulkanisation den Kautschuk gegen die Formwandungen preßt, so daß er Kugelgestalt annimmt. Dieses Aufblähmittel wird in fester Form, als Paste oder Flüssigkeit oder in Kapseln verwendet, es besteht aus verschiedenen Stoffen, die bei der Vulkanisiertemperatur verdampfen oder zersetzen. Hauptsächlich benutzt man kohlensaures Ammonium, Wasser, Alkohol, Aether, Natriumbikarbonat und Weinsteinsäure oder Kalziumkarbid und Wasser in besonderen Kapseln sowie ein Gemisch aus salpetrigsaurem Natron und Chlorammonium, das sich unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt (D. R. P. Nr. 45361). Endlich müssen die Haftflächen derart vorbereitet sein, daß sie sich gut verbinden. Man streicht sie hierzu mit Kautschuklösung an, welche vor dem Vereinigen gut getrocknet sein muß. Bei der Handfabrikation wird meist folgendermaßen verfahren: Die Arbeiterinnen legen die ausgeschnittenen Stücke zu je vier hintereinander in mehreren Reihen auf einen mit Zinkblech belegten, eventuell etwas angewärmten Tisch, kleben sodann auf einen der hintereinanderliegenden Teile einen Pfropfen auf, streichen die Ränder mit Kautschuklösung an und beginnen sodann mit der Vereinigung der vier Teile eines Balles. Hierzu werden die Teile von einer Spitze her zur anderen allmählich mit ihren Rändern aneinandergedrückt, in derselben Weise wird es das zweite, das dritte und schließlich das vierte



angefügt. Bevor jedoch der Ball völlig geschlossen ist, wird eine abgemessene Menge des Blähmittels eingeführt. Bei Verwendung einer Paste kann man diese schon vorher auf einen der Ballteile etwa mit dem Pfropfen, aufbringen.

Zur Vereinigung halbkugelförmiger Ballteile benutzt A. Hamet die Vorrichtung gemäß Figur 3 (D. R. P. Nr. 123470, Österr. P. Nr. 5559, Amerik. P. Nr. 674061, Brit. P. Nr. 8663 v. J. 1930.) Die eine Ballhälfte nimmt

Fig. 3

eine halbkugelige Schale 1 auf, während die andere sich in einem Ring 2 befindet, dessen Bohrung um ein Geringes kleiner ist als der Durchmesser des Balles. Der Arm 3 der Schale 1 sitzt auf einer Hohlwelle, welche die den Armen 4 des Ringes 2 umgibt. Beide Wellen tragen Kegelräder, die in ein Rad auf der Welle 5 eingreifen, letztere wird durch einen Hebel 6 gedreht. Dieser Hebel kann eine schon Mittelstellung, in der er sich in der durch die Achse der Welle 5 gehenden Vertikalebene befindet, nach links und nach rechts gedreht werden und ist in seinen beiden Endstellungen gegen die Schale 1 hin schwenkbar, da er mit der Welle 5 lediglich durch einen Stift 7 verbunden ist, um den er sich drehen kann und in den Endstellungen der Führungsansatz 8 in Aussparungen 9 der Führung 10 treten kann. Zu beiden Seiten der Welle 5 sind zwei Ventilgehäuse angeordnet, derart, daß sich der Hebel 6 in der einen Endstellung vor dem Hebel 12 eines Vakuumventils befindet, in der anderen Endstellung dagegen vor dem Ventilkolben 13 eines Druckluftventils. Die Kammer des ersteren steht durch Schlauch 14, die des letzteren durch Schlauch 15 mit einem Dreiwegehahn 16 an der Schale 1 in Verbindung. Dreht man den Hebel 6 in die eine Endstellung, dann werden Schale 1 und Ring 2 voneinander entfernt, erstere kommt in die gestrichelte eingezeichnete Stellung und letztere in die gleiche auf der entgegengesetzten Seite der Wellen, der Arme 3 und 4. Nunmehr werden in die Schale und in den Ring zwei halbkugelförmige Ballteile eingelegt, deren bei der Vereinigung einander berührende Ränder mit Kautschuklösung eingestrichen sind. Hierauf wird Hebel 6 gegen Ventilhebel 11 geschwenkt, so daß die Vakuumleitung 14 geöffnet und der Ballteil in die Schale 1 hineingesaugt wird. Durch das sodann folgende Weiterdrehen des Hebels 6 werden die Arme 3 und 4 gegeneinander bewegt, bis sie völlig aufeinander liegen. Diese Lage wird bei der Endstellung des Hebels 6 erreicht, bei der er sich vor dem Kolben 13 befindet. Nunmehr öffnet man durch Drehen des Hebels 6 um den Stift 7 das Druckluftventil, so daß die in die Schale 1 eintretende Druckluft die beiden Ballteile durch den Ring 2 hindurch nach außen treibt. Da der Ring 2 wie erwähnt eine etwas kleinere Bohrung besitzt als dem Balldurchmesser entspricht, wird bei dem Hindurchtreiben des Balles durch den Ring ein starker Druck auf die Zusammensetzungsstelle ausgeübt, so daß eine sichere Vereinigung der beiden Teile erreicht wird.

Vorrichtungen zum Formen und Vereinigen von Ballteilen

Außer den bisher erwähnten Vorrichtungen, mit denen entweder nur das Formen oder das Vereinigen der Ballteile vorgenommen wird, ist noch eine Anzahl von Vorrichtungen bekannt und im Gebrauch, welche beide Arbeiten ausführen. Ein Beispiel hierfür ist die Vorrichtung von G. L. Helle, die in Figur 4 dargestellt ist (D. R. P. Nr. 65163, Amerik. P. Nr. 482085, Brit. P. Nr. 1053 v. J. 1892.). In einer Führung 1 des

Fig. 4

Gestells 2 ist ein Kolben 3 beweglich, der unten mit einer halbkugelförmigen Aushöhlung 4 versehen ist. Er wird durch den Hebel 5 aufwärts und abwärts bewegt und enthält einen unter der Wirkung einer Feder 6 stehenden Auswerfer 7, der in Tätigkeit tritt, wenn ein Hebel 8 bei der Abwärtsbewegung des Kolbens 3 auf das Gestell 2 auftrifft. Unterhalb des Kolbens 3 ist eine rohrförmige Matrize 9 befestigt, zwischen dieser und dem Kolben befindet sich eine von federnden Stützen getragene Platte 10, an welcher oben und unten je eine Patrize 11 und 12 sitzt. Ueber ersterer ist noch eine Tragplatte 13 vorgesehen, welche ebenfalls auf federnden Stützen ruht. Der obere Rand 14 der Matrize 9 enthält eine Klemmvorrichtung, welche aus einem anspannbaren Stahlband oder verstellbaren Klammbacken besteht und mittels eines Hebels 15 geöffnet und geschlossen werden kann. Das Gestell 2 ist hohl ausgebildet und dient zur Zuführung von Dampf oder heißer Luft zum Kolben 3 und zur Matrize 9. Zur Herstellung eines Balles wird eine Kautschukplatte auf den Rand 14 und eine zweite, die mit dem bekannten Pfropfen versehen ist, auf die Tragplatte 13 aufgelegt. Bei der nunmehr folgenden Abwärtsbewegung des Kolbens 3 wird zwischen Matrize 4 und Patrize 11 einerseits sowie zwischen Patrize 12 und Matrize 9 andererseits je eine Ballhälfte geformt. Durch entsprechende Ausbildung der Formteile wird erreicht, daß beide Ballteile mit ihren Rändern aufeinanderpassen. Hebt man nunmehr den Kolben 3 an, so bleibt die eine Ballhälfte in der Matrize 4 und die andere in der Matrize 9 sitzen. Die Platte 10 mit den beiden Patrizen ist nun derart angeordnet, daß sie zur Seite aus der Bahn des Kolbens 3 herausgeschwenkt werden kann. Dies wird nach der Formung der Ballteile ausgeführt und sodann der Kolben 3 nochmals herabgedrückt, bis die beiden Kautschukteile zusammentreffen

Vorher ist jedoch die Berührungsfläche der beiden Teile mit Kautschuklösung in der üblichen Weise eingestrichen worden. Bei der Abwärtsbewegung des Kolbens trifft der Hebel 8 auf das Gestell 2, der Anwerfer 7 wird umbewegt und preßt den in der Matrize 4 sitzenden Ballteil in den in der Matrize 9 befindlichen hinein. Hierauf wird durch Drehen des Hebels 13 die an der Platte 14 angeordnete Klemmvorrichtung angespannt, so daß auf die Verbindungsstelle der beiden Ballteile ein erheblicher Druck ausgeübt wird. Vor der Vereinigung der Ballteile ist natürlich in das Innere des Balles das erforderliche Blähmittel eingebracht worden.

Da das Ineinanderstecken der Ballhälften nicht selten Unzuträglichkeiten ergibt, es entstehen leicht Falten, außerdem kann der Druck auf die Verbindungsfläche der Teile nicht mehr gesteigert werden, weil der hierzu nötige Gegendruck im Innern des Balles fehlt, ist man dazu übergegangen, die Ballteile mit flanschartigen Rändern zu versehen, die beliebig stark gegen einander gepreßt werden können, bei der während der Vulkanisation erfolgenden Aufblähung des Balles aber fast vollständig in das Innere der Wandungen zurücktreten. Eine Vorrichtung dieser Art von E. Meyns (D. R. P. Nr. 84987, Brit. P. Nr. 19258 v. J. 1894) zeigt Figur 5. Die eine Matrize 1 ist an der Traverse 5 der Presse befestigt, während die zweite Matrize 2 auf der Stange eines im Luftzylinder 4 bewegbaren Kolbens 3 sitzt und in einem Zylinder 11 geführt ist. Die Matrizen stehen durch Kanäle 6 und 7 mit einer Vakuumleitung 8 in Verbindung, der Zylinder 4 ist an eine Vakuumleitung 9 und eine Luftleitung 10 angeschlossen unterhalb der Matrize 1 befindet sich eine zur Seite drehbare Halteplatte 12 für die in die obere Matrize einzubringen den Kautschukplatte. Ist diese Platte auf den Halter 12 und



Fig. 5.

gelegt und eine zweite auf die Matrize 2, so öffnet man den Hahn der Vakuumleitung 8 und der Kautschuk wird in die Matrizen hineingezogen und nimmt deren Gestalt an. Hierauf schwenkt man den Halter 12 zur Seite und öffnet den Hahn der Leitung 9, wodurch der Kolben 3 in den Zylinder 4 hineinbewegt und die Matrize 2 gegen Matrize 1 gedrückt wird unter entsprechender Zusammenpressung der in den Ausdrehungen der Matrizen liegenden flanschartigen Ränder der Ballteile. Durch Schließen der Leitung 9 und Öffnen der Luftleitung 10 wird der Raum über dem Kolben 3 mit der Außenluft in Verbindung gebracht und der Kolben sowie die Matrize 2 bewegen sich abwärts. Da der Kanal 7 bei der Abwärtsbewegung der Matrize 2 von der Vakuumleitung 8 abgeschlossen wird und schließlich über die Führung 11 hinaustritt, kann Luft unter die Ballhälfte in der Matrize 2 gelangen, so daß der geformte Ball in dieser nicht sitzen bleibt und ohne weiteres aus der Maschine entfernt werden kann.

Auf demselben Prinzip des Einsaugens und Aneinanderpressens der Ballhälften beruht die Vorrichtung der Helsingborgs Gummifabriks Aktiebolag (D. R. P. Nr. 245725, Österr. P. Nr. 45360, Brit. P. Nr. 2891 v. J. 1910, Franz. P. Nr. 412649). Hier ist in zwei durch ein Scharnier g (Figur 6) miteinander verbundenen Formplatten a eine größere Anzahl von Formräumen b vorgesehen, die zur Bildung des Flansches von Eindrehungen c umgeben sind. Das Innere der Formplatten durchziehen Kanäle e, die an eine Vakuumleitung f angeschlossen sind und durch feine Bohrungen d mit den einzelnen Formräumen in Verbindung stehen. Sind auf die beiden Platten a die Kautschukplatten aufgelegt, so wird der Kautschuk in die Höhlungen hineingesaugt. Nun klappt man unter Aufrechterhaltung der Ansaugung die beiden Platten aufeinander, vgl. die strichpunktiert angedeutete Stellung, und preßt sie mittels einer Schraube h oder einer ähnlichen Einrichtung fest zusammen, so daß die Ballteile aneinander haften. Hierauf stellt man die Saugleitung ab, entfernt die Formen voneinander und schneidet die einzelnen Bälle, welche infolge des zwischen den Formräumen liegenden Materials zusammenhängen, auseinander. Hierzu bedient man sich eines Ausstanzmessers, das auf die Formplatten aufgesetzt wird.

Fig. 6.

(Fortsetzung folgt.)

Die Zelluloidfabrik der Sakai-Zelluloid-Gesellschaft zu Sakai in Japan.

Von F. C. Attfil. — Deutsch von Dr. Bernhard Pinns. (Schluß.)

Salpetersäureanlage. — In Japan ist konzentrierte Salpetersäure kein Handelsartikel; daher war es, um einen Vorrat zu haben, notwendig, eine Anlage für ihre Fabrikation einzurichten. Eine doppelte Guttmann-Batterie mit einigen Abänderungen des Verfassers wurde im Gebäude F (siehe die Fig. 1 und 4) aufgestellt. Diese Anlage hat eine Leistungsfähigkeit von etwa 2250 kg Säure, enthaltend 90 bis 95 % HNO_3 pro Tag von 24 Stunden. Das Haus enthält noch Behälter und Apparate zur Lagerung von Schwefelsäure und zur Herstellung von Mischsäure. Die Rauch- und Dampfkanäle sind mit säurefesten Ziegeln gefüttert und führen zu einem Turm von kreisrundem Querschnitt, welcher 21 m hoch und mit einem dicken säurefesten Rohr von 61 cm Durchmesser ausgekleidet ist. Die erzeugte Mischsäure wird mittels Luftdrucks durch eine Eisenrohrleitung auf eine Entfernung von 900 m nach dem Hause Nr. 1 (dem Nitrierhause) getrieben.

Nitrierhaus. — Das Gebäude Nr. 1 (siehe die Fig. 1 und 4) ist zur Nitrierung von Seidenpapier und zum Waschen und Mahlen der entstehenden Nitrozellulose bestimmt. Das Haus besteht aus zwei Teilen, dem Hauptgebäude und dem Anbau. Das Hauptgebäude hat zwei Stockwerke, während der Anbau ein erstes Stockwerk und einen Keller hat. Im Erdgeschoß des Hauptgebäudes ist der nach Norden gelegene Raum zur Lagerung und Mischung von Säuren eingerichtet, während der nach Süden gelegene Raum die Filterpressen, mittels deren das zum Waschen der Nitrozellulose gereinigt wird, zwei 2 m lange Eisenzentrifugen ohne Aluminium, eine Pumpe und ein Behälter zum Vorrätighalten warmen Wassers zum Temperieren der Nitriersäuren, Hilfsstoffbehälter und eine Zentrifuge zum Absondern der verbrauchten Säuren von der Nitrozellulose enthält. In dem oberen Stockwerk dieses Gebäudes ist ein Raum für die Aufbewahrung und

Vorbereitung des zu nitrierenden Seidenpapiers bestimmt, ein anderer Raum wird zum Abwägen der Säuren für das Mischen benutzt, während der letzte Raum den Nitrierapparat enthält, welcher so eingerichtet ist, daß alle Operationen mechanisch ausgeführt werden, so daß weder ein Hantieren mit der Säure noch mit dem Papier erfolgt.

Die gegenwärtige Leistungsfähigkeit der Anlage beträgt 122 kg Nitrozellulose pro Stunde. Der ganze Nitrierapparat ist in einem Raum enthalten, der nur 5,5×6,1 m mißt. Der Nitrierraum ist so eingerichtet, daß darin ein etwas unter Atmosphärendruck liegender Luftdruck unterhalten wird, und alle Dämpfe unmittelbar nach ihrem Entstehen durch geeignete Leitungen mittels der beiden Exhaustorflügel, die in dem darunterliegenden Stockwerk untergebracht sind, entfernt, und durch die Steinzeug-Abzugsschornsteine außerhalb des Gebäudes geleitet werden. Die Nitrozellulose wird von der überschüssigen Säure mittels der Zentrifuge getrennt, wird dann in eine große Menge Wasser getaucht und geht mit dem überfließenden Wasser in die bleiausgeschlagenen, im ersten Stockwerk des Anbaus dieses Gebäudes belegenen Behälter über. Jeder dieser Tanks hat ein Fassungsvermögen von etwa 90 kg Nitrozellulose, und wenn einer gefüllt ist, so wird das Steinzeugrohr, welches von dem Tauchbehälter in dem oberen Stockwerk herunterführt, umgelegt, so daß es sich in den anderen von diesen Behältern entleert. Die in dem vollen Behälter enthaltene Nitrozellulose wird dann roh gewaschen, das Wasser abgezogen und das Produkt in andere Waschbottiche übergeführt, in denen es weiter gewaschen und bis zur völligen Neutralität behandelt wird. Diese Waschbottiche sind 4,5 m lang und 1,5 m breit und enthalten Wasser bis zu einer Höhe von 1 m, wenn sie gefüllt sind. Sie sind mit großen mechanischen Rührern versehen und gleichen im Aussehen den in den Papiermühlen gebrauchten Ganzzeugholländern. Das erste Stockwerk des Anbaus enthält drei von diesen Waschholländern, außer den beiden bleiausgeschlagenen und für das erstmalige Waschen benutzten Behältern, und im Kellergeschoß sind fünf weitere untergebracht.

In dem Raume im ersten Stockwerk am Nordende des Anbaus ist der Mahlholländer aufgestellt, mittels dessen die Nitrozellulose zu einer grobfaserigen Pülpe zermahlen wird. Sie wird dann in einen Fülltrichter vor dem Mahlholländer geworfen. Dieser Trichter ist mit Siebwänden versehen, durch welche der Ueberschuß an Wasser aus der Pülpe gezogen wird. Der Mund des Fülltrichters befindet sich im Kellergeschoß. In diesem Kellergeschoß sind drei Pülpe-Zentrifugen aufgestellt, deren Körbe hochgezogen und mittels eines Laufkarrens nach der Mundöffnung des Fülltrichters gefahren werden, wo sie mit Pülpe gefüllt in geeigneter Weise gepackt, gewendet und zu den Trichtertöchnen zurückgefahren werden, worauf das Wasser abgeschleudert wird. Die Pülpe wird dann aus den Körben in große mit Zink ausgeschlagene Kasten umgepackt, die, wenn sie gefüllt sind, mittels eines Rollwagens nach einem hydraulischen Fahrstuhl gebracht, in das erste Stockwerk gehoben und nach Haus Nr. 2 übergeführt werden.

Die überschüssige Säure, die von der Nitrierung herrührt, wird nach der Abscheidung durch die Stammleitung in die Behälter zurückgeleitet, in denen sie aufgefrischt oder verstärkt wird, und unmittelbar wieder benutzt, so daß keinerlei Abfallsäure erzeugt wird.

Mischen, Pressen und Trocknen. — Das Haus Nr. 2, in welchem diese Arbeiten ausgeführt werden, ist innen 9 m breit und 24,5 m lang und besitzt ein Erd- und ein Kellergeschoß, die jedes vermittelst durchgehender Feuermauern in drei Räume geteilt sind. Im Erdgeschoß, in dem Raume am südlichen Ende, sind zwei Mischmaschinen aufgestellt, in denen die gemahlene Nitrozellulose, wie sie aus dem Hause Nr. 1 erhalten wird, mit Kampfer und anderen Ingredienzien je nach Erfordernis vermischt wird. Diese Mischung wird dann nach dem mittleren Raume dieses Stockwerks gebracht, wo sie mittels automatischer Kuchenpressen nach eigenem Entwurf zu dünnen Kuchen gepreßt wird; die Kuchen messen etwa 51 cm im Quadrat und 0,9 cm in der Dicke. Diese Kuchen werden dann in einen zusammenschiebbaren Bronzerahmen gebracht. Absorptionspolster und Tobin-Bronzeplatten werden zwischen die Kuchen gelegt, bis der Rahmen gefüllt ist; der so gebildete Stoß Kuchen hat ungefähr 1,25 m Höhe. Der gefüllte Rahmen wird dann geschlossen, in eine große hydraulische, ebenfalls selbst entworfene Presse eingeführt, die imstande ist, einen Gesamtdruck von 1500 Tonnen auszuüben; der Druck wird allmählich angewandt, und das in der Mischung enthaltene überschüssige Wasser wird ausgepreßt. Die Form wird dann aus der Presse entfernt, und die Kuchen werden dann zunächst in hydraulische Pressen in dem dritten oder nördlichen Raume des Erdgeschosses gebracht, es wird Löschpapier zwischen die Kuchen gelegt, Druck gegeben, und die Massekuchen werden in dieser Presse 24 Stunden liegen gelassen unter mehrmaligem Wechsel des Löschpapiers. Das für diesen Zweck verwendete Papier wird durch Handschnellpressen durch eine automatische Trockenmaschine getrocknet, die im Keller dieses Gebäudes steht, in der es vollständig und schnell trocknet, worauf es wieder in das obere Stockwerk zurückgebracht wird. In diesem Hause wird alles Material mittels Deckenlaufkranen bewegt, die auf I-Trägerschienen laufen; die Aufzüge haben eine Leistungsfähigkeit von 2 Tonnen. Die einzige elektrische Kraft, welche in diesem Gebäude erforderlich ist, ist diejenige, welche zum Antrieb der Mischmaschinen und des mit den Papiertrocknern verbundenen Ventilators gebraucht wird. Diese Motoren gehören dem vollständig geschlossenen Typ an und stehen im Keller; die Bewegung wird auf die Mischmaschinen mittels senkrechter Achsen übertragen.

Körnung. — Nachdem die oben beschriebene Mischung genügend getrocknet ist, werden die Kuchen nach dem Gebäude Nr. 3 gebracht. Dieses Gebäude mißt 4,5 m×6 m im Grundriß und enthält ein erstes Stockwerk und ein Untergeschoß. Das erste Stockwerk oder Grundgeschoß ist in zwei Räume von 3 m×4,5 m Größe geteilt, in denen zwei Maschinen zur Ueberführung des Materialkuchens in körnige Beschaffenheit stehen. Diese Operation ist unter gewöhnlichen Umständen etwas gefährlich, aber im vorliegenden Falle ist praktisch alle Feuers- oder Explosionsgefahr beseitigt durch die Anwendung von Maschinen und Hilfsmitteln von besonderer Konstruktion. Die Motoren, welche die Maschinen treiben, stehen in dem Untergeschoß, aber sie werden von dem Obergeschoß aus kontrolliert, in welchem die Maschinen stehen.

Digerieren und Umwandeln (Gelatinieren). — Bis zu diesem Zeitpunkt ähnelt das Produkt in seiner physikalischen Erscheinung etwas den Holzbreikuchen. Es besteht aus einer innigen Mischung von Nitrozellulose, Kampfer und anderen Substanzen, wie sie hinzugefügt werden können, um die Art und Qualität des gewünschten Materials zu erzeugen, und es ist nun fertig zur Umwandlung in Zelluloid. Zu diesem Zwecke wird es nach dem Gebäude Nr. 4 (Fig. 1) übergeführt. Dieses Gebäude besteht aus einem Erdgeschoß und einem Untergeschoß, mißt im Grundriß 9×24 m, und jedes Geschoß ist durch feuersichere Quermauern in vier Räume geteilt. In dem ersten Stockwerk enthält der nördliche Raum zwei Mischmaschinen, die von zwei im Grundgeschoß stehenden Motoren angetrieben werden. Die gekörnte Mischung wird in diese Maschinen eingebracht, das richtige Gewicht an Alkohol zugegeben,

und die Mischung geknetet, bis der Alkohol vollständig vermengt ist, worauf die Masse in luftdichte Behälter gebracht wird, in denen man das Digerieren ungefähr vierundzwanzig Stunden fortschreiten läßt. Am Schlusse dieser Zeit wird die Masse in Walz- und anderen Maschinen von besonderer Bauart behandelt. Diese Maschinen sind in drei feuersicheren Räumen in diesem Gebäude enthalten und werden durch vertikale Motoren getrieben, die im Untergeschoß stehen und von den Maschinenarbeitern kontrolliert werden. Das Endergebnis dieser Operation ist Rohzelluloid in dicken Tafeln, in welcher Beschaffenheit es nach dem Gebäude Nr. 3 übergeführt wird.

Schweißen und Schneiden. — In diesem Gebäude (Nr. 3) werden die Tafeln des Rohmaterials, wie sie aus dem Hause Nr. 4 erhalten werden, in Sektionsstahlformen gelegt. Indem soviel Tafeln, wie zur Herstellung eines Kuchens von dem gewünschten Gewicht erforderlich sind, angewandt werden. Nach dem Schließen werden drei von diesen Formen mittels elektrischer Krane in jede der beiden Schweißpressen eingeführt. Jede dieser Pressen ist fähig einen Druck von 300 Tonnen auszuüben. Das Material wird in diesen Formen ungefähr 4 Stunden unter Druck gehalten und dabei zuerst mittels zirkulierenden heißen Wassers erwärmt und dann gekühlt. Die Formen werden dann aus den Pressen herausgenommen und wenn sie geöffnet werden, findet man das Material in der Form eines Blockes im Gewicht von 70—90 kg. Dieser Block wird dann in den Mittelraum des Gebäudes gebracht, wo er durch zwei automatische Schneidemaschinen in Platten von jeder gewünschten Dicke zerschnitten wird, worauf er in die Trockenräume in den Gebäuden Nr. 9 und 10 gelegt wird. Der Raum am Südende des Gebäudes ist für die Fabrikation von Röhren und Stäben bestimmt und enthält große hydraulische Pressen von besonderer Konstruktion.

Trocknen. — Die Gebäude Nr. 9 und 10 (Fig. 3), von denen jedes 9 m × 24,5 m im Grundriß mißt, sind nach besonderem Entwurf gebaut und von besonderer Konstruktion. Beim Trocknen des Zelluloids ist es notwendig, daß große Sorgfalt ausgeübt wird, damit sich das Material nicht verzieht, und es ist auch notwendig, daß man sich gegen Feuersgefahr schützt, und daß man die Gebäude so anlegt, daß beim Ausbruch von Feuer die übrige Anlage nicht gefährdet werden kann. Auch sind die Gebäude so zu konstruieren, daß das Material in kürzester Zeit getrocknet wird, die mit guter Qualität vereinbar ist, und weiter, daß die Ansammlung eines unnötig großen Handvorrats verhindert wird.

Jedes von diesen Gebäuden ist mittels feuersicherer Quermauern in fünf Räume geteilt, von denen der eine am Südende eines jeden durch eine kurze Längswand wiederum in zwei Räume geteilt ist, von denen einer einen Ventilator und den dazu erforderlichen Motor enthält. Außerhalb eines jeden Hauses, und sich über dessen ganze Länge erstreckend befindet sich an einer Seite ein fest gemauerter Kanal, der im Querschnitt 1,25 × 1,25 m mißt; die Oberseite dieses Kanals liegt in gleicher Höhe mit den Fußböden der Räume. Von den Südenden dieser Kanäle ab gehen Seitenkanäle vom vollen Querschnitt in die Ventilatorräume; eine Oeffnung dorthin ist durch die Fußböden geschnitten, und die großen doppelten Einlaßventilflügel sind direkt über diese Oeffnungen gesetzt, welche die Einsaugöffnungen der Ventilatoren bilden. Engere Seitenkanäle gehen von den Kanälen in jeden der Räume, in denen das Material getrocknet wird, und sind mit geeigneten Klappen versehen, mittels deren der Luftdruck in jedem der Trockenräume, in welche das Material gelegt wird, kontrolliert werden kann. Die gewöhnlich angewandte Druckverminderung beträgt etwa 600 mm. Die Türen dieser Gebäude (jeder Raum hat deren vier) haben keine Schnappschlösser oder Federn, sondern werden durch den Luftdruck sehr dicht geschlossen gehalten. Jeder Raum in diesem Hause ist virtuell ein feuersicheres Gewölbe, und wenn ein Feuer in einem dieser Räume ausbrechen sollte, so würde verhältnismäßig geringe Gefahr der Entzündung des Inhalts der anderen Räume bestehen. Wärme wird durch oben angebrachte Schlangenrohre geliefert, und frische Luft wird von oben herein gesaugt, so daß auf diese Weise die gewöhnlich beim Trocknen von solchen Materialien vorherrschenden Bedingungen umgekehrt sind. Jeder Raum ist reichlich mit entfernbaren Brettern ausgestattet. Die erzeugten trockenen Platten des Materials sind durchaus eben, und das System hat sich in der Anwendung als sehr befriedigend erwiesen. Jedes Gebäude hat ein Fassungsvermögen von ungefähr 45 000 kg Material, die verhältnismäßig große Leistungsfähigkeit ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß nahezu 90% des in Japan angewandten Zelluloids ungefähr 3,5 mm stark oder stärker ist.

Polieren. — Nachdem die Platten des Materials getrocknet sind, werden sie nach dem Gebäude Nr. 5 (siehe Fig. 1 und 3) gebracht, wo sie fertiggestellt oder poliert werden. Dieses Gebäude mißt 9 m × 24,5 m im Grundriß und hat ein Erdgeschoß und ein Kellergeschoß. Im Erdgeschoß steht die große 1200 Tonnen-Polierpresse, die imstande ist, zwanzig Platten Material mit einer Operation zu polieren. Der Keller enthält Schleif- und Nickelplattier-Apparate, mittels deren die bei diesem Verfahren gebrauchten Platten poliert werden, und es ist auch ein schweres Walzwerk für denselben Zweck vorhanden.

Lagerraum. — Nach dem Polieren wird das Material nach dem Vorratsraum Haus Nr. 6 (Fig. 1) gebracht, das auch 9 m × 24,5 m im Grundriß mißt, welches Erdgeschoß und Keller hat und mit den erforderlichen Gerüsten, Regalbrettern usw. zur Lagerung der fertigen Vorräte ausgestattet ist. In diesem Gebäude wird das Material für den Versand verpackt, die Kisten werden zu einer Abzweigung der kleinen Eisenbahn gebracht, die nahe zur Hand ist, und so von der Anlage zum Versand gebracht.

Andere Gebäude. — Die vorstehende Beschreibung schließt alle Gebäude ein, die nur zur Fabrikation des Zelluloids dienen. Das Laboratorium, das Versuchs- und Farbenhaus, das Maschinen-, die Tischler- und die Rohrlegerwerkstätten und das Geschäftshaus werden (von links nach rechts) in Figur 2 gezeigt. Diese Gebäude, die mit Ausnahme des Muster- und Farbenhauses zwei Stockwerke und Keller haben. In dem Laboratorium Haus D, ist das Erdgeschoß in drei Räume eingeteilt, von denen einer ein Bureau, ein anderer ein Vorratsraum für Chemikalien ist, und der dritte für Operationen bestimmt ist, welche die Anwendung von Oefen usw. erfordern. In dem zweiten Stockwerk wird der Vorderraum für allgemeine experimentelle Arbeiten, der mittlere Raum für die Aufbewahrung von Apparaten gebraucht, während die beiden Haupträume für analytische Arbeiten benutzt werden. Der Keller enthält einen Wasserdestillierraum, Oefen und wird auch für Lagerungszwecke gebraucht. Das Versuchs- und Farbenhaus, bestehend aus erstem und zweitem Stockwerk, ist in Wahrheit eine Zelluloidfabrik im Kleinen, und alle in der Hauptfabrik ausgeführten Arbeiten können hier in kleinem Maßstabe ausgeführt werden. Dies ist von unschätzbarem Werte für eine Industrie von diesem Charakter, in der beständig neue Materialien und neue Effekte verlangt werden; bei der leichten Mühe, welche diese Miniaturanlage erfordert, werden sehr schnell Resultate mit sehr geringen Kosten erhalten. Dieses Gebäude enthält auch die zum Mahlen der Farbstoffe erforderlichen Maschinen, die bei der Fabrikation



des Materials in den Hauptgebäuden gebraucht werden, und im zweiten Stock werden auch alle erforderlichen Farben hergestellt. Das Haus „B", die Maschinenwerkstatt, besteht aus zwei Stockwerken und dem Keller; der letztere ist die Rohrlegerwerkstatt und enthält die notwendigen Werkzeuge wie Rohrschneide- und Gewindeschneidemaschinen, eine Hack- und Sägemaschine, vollständige Ausrüstung an Gewindebohrern und Schraubenschneidebacken aller Größen etc. Da die Gesamtlänge der Rohre aller Dimensionen, welche auf dem Werk gebraucht werden, sich auf etwas über 16 km beläuft, so liegt natürlich fortwährend die Notwendigkeit von Reparaturen vor. Der zweite Stock enthält die Maschinenreparatur-Werkstatt; diese ist reich mit modernen, von Motoren angetriebenen maschinellen Werkzeugen ausgestattet; sie enthält Drehbänke, eine 75 cm × 75 cm × 3 m Hobelmaschine, eine Fräsmaschine, Radial- und Schnellbohrer, Sahlermaschinen, Formmaschinen etc. und hat zwei Decken-Arbeitskräne, die über die ganze Länge des Gebäudes laufen. In dem darüberliegenden Stockwerk befindet sich die Tischlerwerkstatt mit einigen notwendigen Holzbearbeitungsmaschinen wie Schlichthobel, Handhobel, Kreissägen, Drehbank, Bohrmaschinen, Bandsäge usw.; alle Maschinen werden durch Motoren angetrieben. Die durch dieses Gebäude gebotenen Erleichterungen für Reparaturen haben zu großen Ersparnissen sowohl an Material als auch an Zeit geführt, weil es in Japan unmöglich ist, eine Reparaturarbeit schnell machen zu lassen, und wenn sie fertiggestellt ist, die Wahrscheinlichkeit besteht, daß sie nicht richtig ausgeführt ist. Das Gasentwicklungs-Gebäude „A" hat zwei Stockwerke und Kellergeschoß; das Innere ist in der üblichen Weise eingerichtet. Die Energieerzeugungsanlage, Gebäude „G" (einschließlich des Lagerraumes), hat eine Grundfläche von 9,1 × 12,2 m und eine Leistungsfähigkeit von 1 t pro Tag. Eine Schmiedewerkstatt, Gebäude „V", ist auch vorgesehen.

Alle bisher beschriebenen Gebäude liegen auf dem erhöhten oder aufgefüllten Teile des Geländes, der 3,7 m höher liegt als die allgemeine Erhebung des Bodens. Das tiefere Gelände, auf welchem Vorratshäuser usw. liegen, wird von dem erhöhten Teile aus mittels einer granitenen Treppe, die vor dem Gebäude „A" liegt, und auch mittels einer 3,7 m breiten und 21,4 m langen schiefen Ebene erreicht, deren unteres Ende in Figur 2 gesehen werden kann. Diese schiefe Ebene hat granitene Futtermauern und ist mit Granitfliesen gepflastert, die in Beton verlegt sind.

Auf dem tieferen Gelände liegen die Gebäude „I", „J", „M", „N", „O", „P", „Q" und „R" (siehe Fig. 1). Von diesen ist das Gebäude „Q" das Pförtnerhaus, „R" ist die Garderobe, in der die Arbeiter, wie dies in Japan üblich ist, ihre Kleider wechseln; „I" und „J" sind Vorratshäuser aus Backstein, in denen Alkohol, Filtrierpapier und Kampfer gelagert werden. „M" ist das Arbeiterspeisehaus (auch eine speziell japanische Einrichtung) und „N", „O" und „P" sind Vorratshäuser aus Wellblech mit festen Fundamenten und Zementfußböden. Von diesen Gebäuden enthält „N" den Vorrat an Natronsalzen (Natronsalpeter); „O" ist ein Vorratshaus für Ersatzteile, Rohrausstattungen usw. und „P" ist das Musterlagerhaus. Alle diese Gebäude werden durch ein Gleis der Eisenbahn erreicht, wie in Fig. 1 gezeigt worden ist.

Es ist natürlich eine sehr vollständige elektrische Beleuchtungsanlage vorhanden, die zwanzig Bogenlampen an verschiedenen Punkten zur Außenbeleuchtung umfaßt.

Die Gesamtkosten der Anlage waren über 1 Million Dollar (4,2 Millionen Mark). Die Errichtung dieser Anlage hat etwa 1 Jahr gedauert, und bis jetzt sind die Ergebnisse, trotz der Störungen, die mit einem Mangel an geschulten Arbeitskräften untrennbar verbunden sind, im ganzen befriedigend. Innerhalb etwa neun Monate nach der Inbetriebnahme erzeugte die Anlage Material im Betrage von etwa 80 bis 85% seiner Leistungsfähigkeit, und es ist sehr erfreulich, festzustellen, daß nicht ein Pfund nicht marktfähigen Materials hergestellt worden ist. Wenn wir bedenken, daß die Mehrzahl der Arbeiter (von denen viele nicht einmal Zelluloid je gesehen hatten) aus den niederen Klassen genommen wurden (durchschnittlicher Tagelohn etwa 1,70 M.), und daß sie gänzlich unvertraut mit der Behandlung der Maschinen waren, so ist die Menge, welche sie geleistet haben, sehr zufriedenstellend.*)

*) Deutsch bearbeitet nach „The Journal of Industrial and Engineering Chemistry".

Aus der Praxis der Kunstseideindustrie.

Von H. Jentgen, Pilchau i. B. (Schluß.)

Es liegt natürlich auf der Hand, daß nicht jeder Zellstoff für die Herstellung von Viskoseseide brauchbar ist; vielmehr braucht man hierfür ein möglichst reines Fabrikat, das heißt eine Pappe, die wenig Asche und wenige Bestandteile enthält, welche in Natronlauge löslich sind. Eine von diesen Bestandteilen völlig freie Pappe ist nicht herzustellen, daher kommt es auch, daß man aus 100 Kilo Pappe nur etwa 75 Kilo Seide erhält, während 100 Kilo Baumwollzellulose auch durchschnittlich 100 Kilo Seide ergeben. In der Praxis hat es sich gezeigt, daß man gut tut, wenn man den Lieferanten seiner Pappe nicht wechselt, denn selbst bei gleicher analytischer Zusammensetzung fällt die Viskose je nach der angewandten Pappe auch verschieden aus und bedarf es einer Reihe von Versuchen, ehe man für die in Frage kommende Pappe die beste Verarbeitungsweise gefunden hat. Bei der Auswahl der Pappe spielt, wie bereits erwähnt, der Gehalt an in Natronlauge löslicher Zellulose (Holzgummi), die Feuchtigkeit und der Bleichgrad eine große Rolle. Überbleichte Zellulose ist wegen des Gehaltes an Oxyzellulose sehr schädlich, aber auch zu wenig gebleichte Zellulose ist nicht verwendbar.

In neuerer Zeit haben sich größere Zellstoffabriken speziell auf die Herstellung von besonders reinem Zellstoff für Viskosefabrikation geworfen. Es ist hiermit aber noch lange nicht gesagt, daß deren Produkte nun wirklich für die Fabrikation von Viskoseseide ganz besonders gut seien. So habe ich vor einiger Zeit einen größeren Posten von Zellstoff verarbeitet, welcher eine vorzügliche Viskose gab und welche der besten Pappe der Bohusdaler Paper Mills Co. Ltd., Bors, Norwegen, welche früher als Lieferantin allein in Frage kam, völlig gleichwertig war. Nur war sie bedeutend billiger als das Fabrikat dieser Firma. Die Lieferantin hatte dabei keine Ahnung, daß ihr Zellstoff für die Herstellung von Kunstseide dienen sollte und war auch nicht darüber orientiert, welche Anforderungen man an einen solchen stellen muß. Daß die Pappe in den Kunstseidefabriken vor ihrer Verwendung zur weiteren Reinigung mit Salzsäure und Flußsäure behandelt wird, wie man zuweilen hört, ist natürlich eine irrige Ansicht, da eine derartige Reinigung nicht in den Rahmen einer Kunstseidefabrik gehört, sondern besser und billiger von den Zellstoffabriken ausgeführt werden dürfte. Der Zellstoff wird in Form von

Papptafeln bezogen, die aus zolltechnischen Gründen von den Fabrikanten gewöhnlich in durchlochtem Zustande geliefert werden. Vor der Verarbeitung werden die Tafeln in handliche Stücke zerschnitten und durch leichtes Trocknen von dem zu starken Feuchtigkeitsgehalte befreit. Das Trocknen darf nicht zu scharf erfolgen und muß im Laboratorium kontrolliert werden. Auch ein Vergilben der Papptafeln muß vermieden werden, da dieses alles zu Schwierigkeiten bei der weiteren Fabrikation Anlaß geben kann. Überhaupt ist bei der Herstellung von Viskoseseide die schärfste analytische Kontrolle notwendig, wenn man sich vor unangenehmen Überraschungen möglichst sichern will. Die Pappe wird zunächst merzerisiert, d. h. mit Natronlauge behandelt. Je nach dem Gehalte der Pappe an löslicher Zellulose wird die Stärke der Lauge und die Dauer der Merzerisierung bestimmt. Wenn man auch an Hand der Erfahrung nach der analytischen Zusammensetzung schon im voraus angenähert sagen kann, welche Stärke die Lauge haben muß, und wie lange die Merzerisierung dauern kann, so ist es immer am besten, wenn man bei Verwendung einer neuen Pappe durch eine Reihe von empirischen Versuchen die besten Bedingungen ausprobiert. Die Merzerisierungsdauer kann beispielsweise von 30 Minuten bis zu 6 Stunden schwanken. In einzelnen Betrieben merzerisiert man sogar bis 24 Stunden und darüber. Daß nicht zu viel Natriumkarbonat in der Lauge enthalten sein darf und die Einhaltung derselben, gleich so hohe Merzerisiertemperaturen vermieden werden muß, ist wohl selbstverständlich. Das Merzerisieren erfolgt gewöhnlich in eisernen, mit Natronlauge gefüllten großen Tanks, in die man die Pappe in Drahtkörben abgewogen hineinhängt. Nur in ganz großen Betrieben wendet man etwas andere, zweckentsprechendere Einrichtungen an.

Nach dem Merzerisieren muß der Überschuß an Lauge, der noch in der Pappe enthalten ist, entfernt werden. Dieser kann durch Abpressen oder durch Abschleudern in der Zentrifuge geschehen. Beim Abpressen bedient man sich gewöhnlich hydraulischer Pressen. Diese haben den Vorteil, daß sie viel haltbarer als Zentrifugen sind, haben jedoch den Nachteil, daß die Natronlauge ziemlich ungleichmäßig aus der Pappe entfernt wird. Die Randpartien sind hierbei noch stark laugenhaltig, während die inneren Teile fast trocken sind. Wenn auch beim späteren Zerfasern ein gewisser Ausgleich stattfindet, so weiß man niemals, ob bei eventuellen Schwierigkeiten in der späteren Verarbeitung nicht das ungleichmäßige Abpressen schuld war. Aus diesem Grunde ziehe ich die Verwendung von Zentrifugen vor. Diese müssen ziemlich groß gebaut sein, da die leichte Pappe einen beträchtlichen Raum einnimmt. Auch müssen sie eine hohe Umdrehungszahl haben und deshalb aus dem besten Material hergestellt sein, zumal sie stark beansprucht werden. Die Pappe, die man zweckmäßig in Tüchern einhüllt und so hineinlegt, wird nun an den Rand der Zentrifuge gelegt, der mittlere Teil bleibt also frei, um ein gleichmäßiges Ausschleudern zu gewährleisten, da sonst dieselben Übelstände wie bei der Verwendung von Pressen eintreten.

Die Pappe muß auf etwas mehr als das dreifache Gewicht abgeschleudert werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß auch hierbei ganz bestimmte Grenzen, die wieder von der Qualität der Pappe abhängig sind, eingehalten werden müssen und diese nur um ein ganz geringes Bruchteil schwanken dürfen, wenn man eine stabile, gleichmäßige Viskose erzielen will.

Nach der Merzerisierung wird die Pappe zerfasert. Man hat hierzu früher Kollergänge verwendet, heute gebraucht man aber durchgehends sogenannte Zerfaserer, Maschinen, die ähnlich den bekannten Knetmaschinen eingerichtet sind, nur daß die Schaufeln mit Zähnen versehen sind. In diesen Zerfaserern wird die Pappe in eine lockere Masse, ähnlich geriebenem Weißbrot übergeführt. Die Zerfaserung ist mit einer Temperatursteigerung verbunden, die nicht zu hoch werden darf.

Die zerfaserte Pappe, im Betriebe Alkalizellulose genannt, muß nun einige Zeit sich selbst überlassen werden. Auch hierbei muß sorgsam acht gegeben werden, daß gewisse Temperaturgrenzen eingehalten werden, so daß im Sommer oft künstliche Kühlung, im Winter dagegen Heizung der betreffenden Räumlichkeiten notwendig ist. Die Pappe selbst muß locker bleiben, ausgetrocknete Partien lösen sich später nicht mehr. Durch analytische Kontrolle wird der Gehalt an Ätznatron und an Natriumkarbonat sorgsam kontrolliert. Der letztere darf nicht zu hoch steigen, da Natriumkarbonat für die weitere Verarbeitung schädlich ist.

Für die Überführung der Alkalizellulose in Xanthogenat hat man die kompliziertesten Einrichtungen konstruiert. In der Praxis hat es sich aber gezeigt, daß diese gar nicht nötig sind. Eine einfache Trommel, durch deren Umdrehungen die Alkalizellulose gehoben, durcheinander gerüttelt wird, genügt vollständig. Die Xanthogenierung erfolgt durch Zusatz von 30 bis 35 % Schwefelkohlenstoff. Ein größerer Zusatz, bis zu 60 %, wie früher geschehen ist, ist nicht nur unökonomisch, sondern auch direkt schädlich. Die Xanthogenierung ist ein exothermischer Vorgang, so daß auch hierbei die Temperatur genau reguliert werden muß. Von einer zu langen Xanthogenierung, wie es in einigen Fabriken der Fall ist, bin ich kein Freund. Am besten unterbricht man die Xanthogenierung, wenn das Xanthat eine hell bis orangegelbe Farbe zeigt und nicht warten, bis sich die anfänglich lockere Masse zusammenklumpt. Ein weiteres Anzeichen für die beendigte Xanthogenierung wird auch durch einen bestimmten Temperatursteigerung gegeben, sofern man nicht bei künstlich gleichbleibender Temperatur wie auch vorsehe arbeitet.

Bei der Xanthogenierung ist sehr darauf zu achten, daß man mit einem relativ gefährlichen Körper, mit Schwefelkohlenstoff arbeiten muß. Es kann hierbei nicht genug Vorsicht angeraten werden. Am besten benutzt man bei seiner Verwendung die Einrichtungen, wie sie neuerdings vielfach in Garagen und dergl. zum Abfüllen von Benzin verwendet werden. Aber auch hierbei ist man noch nicht vor allen Gefahren geschützt. So erinnere ich mich eines Falles, der vor einigen Jahren in einer russischen Fabrik geschah. Die Fabrik war neu erbaut und unmittelbar vor der Inbetriebsetzung, einer staatlichen Kommission sollte die Einrichtungen prüfen und abnehmen. Bei der Besichtigung der Schwefelkohlenstoffanlage, die den damaligen gesetzlichen Vorschriften vollständig entsprach und anscheinend sehr zweckentsprechend eingerichtet war, wurde diese versuchsweise in Betrieb gesetzt. Der Schwefelkohlenstoff befand sich in Druckgefäßen und sollte von der im Freien befindlichen Anlage in den Xanthogenatoren in die für eine Charge notwendigen Menge herübergedrückt werden. Als der Arbeiter nun Druckluft zuließ, explodierte der Behälter. Hierbei wurden fünf Personen, unter anderen der Direktor der Anlage, sowie der Vorsitzende der Kommission getötet, während außerdem noch eine Reihe von Personen schwer verletzt wurde. Der Vorfall war zunächst unerklärlich, später stellte es sich aber heraus, daß der Arbeiter anscheinend den Druckluftzufluß zu schnell auf gedreht hatte, hierbei muß der erste Vorratsbehälter gerissen sein. Elektrische Spannungen, die hierbei

auftreten, haben alsdann den Schwefelkohlenstoff entzündet.

Ein weiterer Fall geschah vor einigen Jahren in Sydowsaue. Hier hatte sich eine Schraube im Auflöser gelockert und rollte nun durch den Behälter. Auch hierbei muß ein Funke entstanden sein, der den Auflöser zur Explosion brachte. Ob aber hierbei Menschen zu Schaden gekommen sind, entsinne ich mich nicht mehr. Recht lehrreich ist auch folgender Vorfall, der im vorigen Jahre passierte. Aus irgendeinem Grunde konnte das Xanthat nicht im Expreßauflöser gelöst werden, sondern wurde provisorisch in eine große Trommel gebracht und mit Wasser und Natronlauge versetzt. Hierauf wurde die Trommel in Bewegung gesetzt. Da aber diese Art der Auflösung natürlich bedeutend länger dauert, als wenn in einem regulären Rührgefäß, wurde dem Vorarbeiter die Zeit zu lang. Er hob die Trommel an, öffnete das Mannloch und rührte mit einer eisernen Krücke in der Lösung. Durch das Kratzen von Eisen auf Eisen muß auch hierbei ein Funke entstanden sein, der die oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Schwefelkohlenstoffgase zur Explosion brachte. Da das Mannloch sehr groß war, wurde die Trommel nicht zertrümmert, sondern es entstand nur eine Stichflamme. Der Arbeiter flog durch die gerade hinter ihm befindliche geöffnete Tür des Arbeitsraumes auf den Fabrikhof und konnte mit leichter Mühe gerettet werden; er hatte aber schwere Brandwunden erlitten und war einige Monate arbeitsunfähig. Das Betreten des Raumes selbst war, da er ganz mit Schwefeldioxydgasen angefüllt war, erst nach längerer Zeit möglich. Gerade das Entstehen von Schwefeldioxyd macht in geschlossenen Räumen Rettungsaktionen fast unmöglich, denn ehe Atmungsapparate herbeigeschafft sind, können verunglückte Arbeiter längst erstickt bezw. vergiftet sein. Es sollten deshalb alle Räume, in denen Schwefelkohlenstoff zur Anwendung gelangt, möglichst groß und möglichst luftig gebaut sein. Daß die Bedienung von außen erfolgen muß und bei Anwesenheit von Menschen in den betreffenden Arbeitsräumen Fenster und Türen stets geöffnet sein sollen, versteht sich wohl von selbst. Bemerkt sei bei den zuletzt geschilderten Fällen noch, daß bei der Xanthogenierung mit der unbedingt notwendigen Menge von Schwefelkohlenstoff gearbeitet worden war, sowie daß das Xanthat nach seiner Herstellung durch Einleiten von Druckluft vom überschüssigen Schwefelkohlenstoff völlig befreit worden war. Trotzdem genügte die noch vorhandene und nicht in Reaktion getretene Menge Schwefelkohlenstoff, um das geschilderte Unglück hervorzurufen.

Das fertige Xanthat wird in Auflösevorrichtungen mit Wasser und Natronlauge gelöst. Als Wasser nimmt man Kondenswasser oder noch besser destilliertes Wasser. Der Zusatz an Natronlauge ist abhängig von dem Gehalt der Alkalizellulose an Natriumhydrat und wird dementsprechend bemessen. Im allgemeinen ist es vorzuziehen, wenn man möglichst wenig Natronlauge zusetzt. Allerdings hat ein vermehrter Zusatz von Natronlauge den Vorteil, daß die Viskosität vermindert wird. Gerade die Erzielung einer geeigneten Viskosität ist bei der Herstellung von Viskose zuweilen sehr schwierig; gewöhnlich tritt der Fall ein, daß die Viskosität viel zu hoch ist. Nach den Ursachen hierfür zu forschen, um den Fehler bei den nächsten Chargen zu vermeiden, ist zuweilen sehr mühevoll und zeitraubend. Zudem kann es auch in den bestgeleiteten Betrieben vorkommen, daß eine Charge eine unerwartet hohe Viskosität zeigt, ohne daß man den Grund finden kann. Erste Bedingung ist absolut sauberes Arbeiten und eine zweckentsprechende Apparatur. Merkwürdig ist es, daß Reste von alten Viskosen, die bereits überreift sind, eine frische Charge geradezu anstecken können und zu abnormen Viskositätszahlen derselben Veranlassung geben können. Die Viskose wird mehreremals filtriert und evakuiert. Bevor sie geeignet wird zum Verspinnen, muß sie einige Tage stehen; auch hierbei ist zu berücksichtigen, daß Temperaturschwankungen vermieden werden. Am besten läßt man die Viskose in Kellerräumen stehen oder „Reifen", wie der technische Ausdruck lautet. Je höher die Reifetemperatur ist, um so schneller geht dieser Vorgang, dessen chemische Einzelheiten noch nicht sicher aufgeklärt sind, vor sich.

Die zum Verspinnen geeignete Flüssigkeit ist eine Flüssigkeit von rötlicher, honigartiger Farbe und hat eine Viskosität, die etwa der des Glyzerins oder des Rizinusöls entspricht. Ihr Geruch ist ganz eigenartig, man darf aber nicht mehr den Schwefelkohlenstoff durchriechen. Das Verspinnen der Viskose geschieht in sauren Bädern. Es sind eine ganze Reihe von Fällbädern in der Patentliteratur vorgeschlagen worden, von denen aber nur einige praktisch verwendbar sind. Hierzu gehören namentlich das Natriumbisulfit, das mit Glukose versetzte Ammonsulfat und das Thiosulfatbad. Herzog in Arnheim hat in letzter Zeit ein Bad vorgeschlagen, das aus zwei Schichten von verschiedenem spezifischem Gewichte besteht, die nicht oder nur wenig miteinander mischbar sind. Wie allerdings nachher das Fällbad von den Bobinen ausgewaschen werden soll, ist etwas zweifelhaft, da doch auf jeden Fall eine Flüssigkeit ausgewaschen werden muß, die nicht mit Wasser mischbar ist. Die Aufgaben, welche ein gutes Fällbad leisten muß, bestehen darin, daß es zunächst den Faden bildet, dann die in der Viskose enthaltenen Nebenprodukte ohne Schädigung für den Faden zersetzt und schließlich verhindert, daß die Fäden untereinander verkleben, wodurch eine harte, unbrauchbare Seide resultieren würde. Diesen Aufgaben kommen aber nur die wenigsten Fällbadzusammensetzungen nach.

Die Fällung der Viskosen geschieht ebenso wie bei den anderen Fällbädern für das Kupferverfahren in der Wärme. Bezeichnend für das Viskoseverfahren ist es, daß die Unkosten für das Fällbad den beträchtlichsten Teil in der Rohmaterialkalkulation ausmachen, so daß eventuelle Verluste an Viskose vor dem Fällen nicht schwer ins Gewicht fallen. Trotzdem hat man im Gegensatz zu den übrigen Verfahren auch für die Viskosen, die etwa wegen zu hoher Viskosität zur Herstellung von künstlicher Seide keine Verwendung finden, Verwertungsmöglichkeiten gefunden. So stellt man aus ihr Hütchen zum Verschluß von Flaschen her, braucht sie als Bindemittel für Isoliermaterialien usw. vermittelst einfacher Vorrichtungen, die sich auch kleinere Fabriken angliedern können.

Die Seide wird auf Bobinen aus Aluminium oder aus Papiermaché aufgewickelt. Während die Bobinen aus Papiermasse nur eine relativ kurze Lebensdauer besitzen, haben die Bobinen aus Aluminium den Nachteil, daß sie allmählich oxydieren, wodurch die Wickelbahn etwas rauh wird und dadurch die frisch gesponnene Seide, die noch sehr empfindlich ist, beschädigen kann. Man kann diesen Nachteil umgehen, wenn man die Wickelbahn mit einem Ueberzug aus Zelluloid oder dergl. versieht. Indes müssen auch diese Ueberzüge öfters erneuert werden.

Die frisch gesponnenen Bobinen läßt man zur besseren Durchkoagulierung mehrere Stunden in einem kühlen Raume stehen. Man muß sich aber hüten, daß hierbei die Bobinen nicht antrocknen, da sich sonst Hydrozellulose bildet und die Fäden zerfällt. Wäscht man die Bobinen sofort nach dem Spinnen aus, so

kann es namentlich dann, wenn das Fällbad schon längere Zeit in Gebrauch war, passieren, daß sich alle Faden wieder auflösen oder der Faden mit dem Waschwasser in Fetzen davonschwimmt. Selbstverständlich muß zum Auswaschen der Bobinen nur gutes, weiches Wasser gebraucht werden. Am besten ist warmes, salzloses Kondenswasser. Leider steht dieses nicht immer in entsprechender Menge zur Verfügung, da für das Auswaschen sehr große Mengen Wasser gebraucht werden müssen.

Das **Trocknen** der Bobinen geschieht auf dieselbe Weise wie in den Fabriken, die nach anderen Systemen arbeiten. Natürlich muß auch die Viskoseseide mit der nötigen Vorsicht getrocknet werden. Die Temperatur der Trockenvorrichtungen darf also nicht zu hoch steigen. Bei dem Trocknen schrumpft die Seide stark ein. Die Kraft, welche der einschrumpfende Faden auf seine Unterlage ausübt, kann so stark werden, daß die ganze Wickelbahn bzw. die ganze Bobine verbogen wird. Dieses Trocknen ergibt infolge der dabei auftretenden Spannung des Fadens erst in der Hauptsache den typischen Seidenglanz. Um die Spannung der Seide beim Eintrocknen etwas regulieren zu können, hat man Bobinen mit federnder Wickelbahn konstruiert, die verstellt werden und dadurch beim Eintrocknen des Fadens in regulierbarem Maße etwas nachgeben kann. Meine Erfahrungen, die ich mit solchen Bobinen gemacht habe, waren allerdings sehr ungünstig, da derartige Bobinen im Betriebe zu kompliziert sind.

Die getrocknete Seide wird auf Ringzwirnmaschinen gezwirnt und alsdann zu Strängen von bestimmter Länge gehaspelt. Erst jetzt wird der Schwefel, den der Faden noch in reichlichem Maße enthält, entfernt. Zu diesem Zwecke taucht man die Faden etwa 10 bis 15 Minuten in ein ca. 50 Grad warmes Bad, das 0,8—1% Schwefelnatrium enthält. Die gelbe Farbe des Fadens geht hierbei in eine grünlich graue über. Nach dem Auswaschen des Schwefelnatriums, das am besten auf Strangwaschmaschinen geschieht, wird der Strang gebleicht.

Das **Bleichen** der Kunstseide geschah früher vielfach mit Chlorkalk. Letzterer hat den Nachteil, daß häufig etwas Chlorkalk in der Seide trotz allem Waschen zurückbleibt. Die Folgen hiervon sind Schwächungen des Fadens. Heute bleicht man fast allgemein mit einer Bleichlauge, die auf elektrolytischem Wege aus Kochsalz hergestellt wird. Diese Vorrichtungen, sogenannte Elektrolyseure, haben sich sehr gut bewährt.

Nach dem Bleichen wird die Seide wieder gut ausgewaschen und hierauf nachbehandelt. Die Nachbehandlung ist in den einzelnen Fabriken verschieden. Im allgemeinen läuft sie darauf hinaus, daß der Faden einerseits einen weicheren Griff bekommt, andererseits das charakteristische Knirschen der echten Seide zeigt, wenn man sie anfaßt. Den weichen Griff erzielt man durch eine Behandlung mit einem Bad aus Marseillerseife oder besser Monopolseife bzw. Monopolöl. Vielfach wird auch an Stelle der Seife eine Emulsion aus feinstem Olivenöl und Fenig benutzt. Das Knirschen erzielt man durch Eintauchen der Stränge in verdünnte Essigsäure oder Dasleiture.

Durch Behandeln mit Formaldehyd soll die Seide bedeutend fester werden. Meines Wissens wird dieses Verfahren, das sogenannte Sthenosieren, aber nirgend wo in der Praxis ausgeübt. Ich habe trotz ausgedehnter Versuche niemals sicher konstatieren können, daß nun wirklich durch Sthenosieren der Faden fester und elastischer wird. Dagegen habe ich gefunden, daß durch Sthenosieren nur das Färben erschwert wird, denn die Seide, die schon sowieso sich gerne ungleich und streifig anfärbt, ist nach dem Sthenosieren in hellen Couleurs kaum noch einwandfrei zu färben.

Die nachbehandelte Seide wird in einer Zentrifuge vorsichtig ausgeschleudert und dann im Strang getrocknet. Dieses Trocknen erfolgt in den einen Fabriken mit, in den anderen ohne Spannung. Trocknet man die Seide in gespanntem Zustande, wozu die Firma **Haas** in Lennep sehr gute Vorrichtungen baut, so erhält man natürlich einen etwas glänzenderen Faden, ferner erhält der Weber per Kilo Seide mehr Meter als wenn die Seide in ungespanntem Zustande getrocknet wird. Die Längenzunahme beträgt ca. 10%. Die ungespannte Seide dagegen zeigt ein viel größeres Dehnvermögen, was ja auch leicht erklärlich ist, da der Faden etwas gekräuselt ist.

Die trockene Seide wird titriert und geputzt. Das Titrieren geschieht am besten auf den bekannten Titriermaschinen, die von **Lehner** außerordentlich sinnreich konstruiert sind. Zum Putzen der Seide nimmt man nur ausgesuchte Arbeitskräfte. Sie haben die Seide zu sortieren, verfitzte Stränge wieder in Ordnung zu bringen und dergl. Die ganze textiltechnische Behandlung der Seide wird in vielen Fabriken noch als eine Nebensächlichkeit angesehen und von der Leitung als ein Zweig der Fabrikation betrachtet, der eigentlich der Aufsicht gar nicht bedarf. Nichts ist aber falscher wie diese Annahme. Es genügt nicht, daß es gelingt, auf der Bobine einen tadellosen Faden hervorzubringen, vielmehr muß der Faden auch im Laufe der Fabrikation so bleiben. Leider wird dies vielfach übersehen. Beim Putzen der Stränge stellen sich dann die Sünden heraus, die beim Zwirnen und Haspeln, namentlich aber in den Bädern gemacht worden sind. Die feuchte Seide verfilzt sich sehr gerne, und soll man deshalb nur gute geübte Kräfte als Bleicher usw. beschäftigen, die die Seide mit der nötigen Sorgfalt zu behandeln wissen.

Ihren Höhepunkt in der Entwicklung hat die Fabrikation der künstlichen Seide noch nicht erreicht. Die Kunstseide zeigt noch manche Mängel, welche verhindern, daß sie als vollwertiger Ersatz der echten Seide angewandt werden kann. Hierzu gehört vor allem die Schwächung, welche sie in feuchtem Zustande erleidet. Man hat seinerzeit große Hoffnungen auf die Acetatseide gesetzt und geglaubt, daß diese gegen Wasser widerstandsfähiger sei. Bis heute aber ist Acetatseide kaum auf den Markt gekommen, weil sie eben die erhofften Eigenschaften nicht in dem Maße aufweist, daß sich ihre teurere Herstellungsweise lohnt. Es muß versucht werden, andere Verbindungen der Zellulose zu finden, welche sich zur Herstellung von Kunstseide eignen. Unsere heutige Kunstseide durch irgendeine Nachbehandlung gegen Wasser beständig zu machen, halte ich für vollständig ausgeschlossen. Unsere Kunstseide ist in chemischer Beziehung nichts anderes als Zellulosehydrat und eine typische Eigenschaft dieses Hydrates scheint es eben zu sein, im Wasser aufzuquellen.

Referate.

F. W. Hinrichsen, H. Quensell und E. Kindscher. Beiträge zur Chemie des Kautschuks. III. Ueber die Additionsverbindungen des Kautschuks mit Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen. (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 6 S. 1283 ff.)

Eine über dasselbe Thema erschienene Abhandlung von C. Harries veranlaßte die Verfasser, ihre schon früher ausgeführten Untersuchungen zu publizieren. Ihre Bestimmungen erstrecken sich 1. auf die Additionsprodukte des Kautschuks mit den drei Halogenwasserstoffsäuren und 2. auf die Kautschuk-Halogenide.

Die Hydrohalogenide wurden durch Einleiten des getrockneten gasförmigen Halogenwasserstoffsäures in eine etwa 1 prozentige Lösung von gereinigtem Parakautschuk in Benzol und Chloroform unter Kühlung gewonnen. Aus der Lösung wurden die Additionsprodukte als weiße amorphe Körper mit Benzin oder Alkohol ausgefällt. Die Analyse ergab Zahlen, die annähernd der Addition von zwei Molekülen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff entsprechen, während der Jodgehalt der Jodwasserstoffprodukte auf Anlagerung von nur einem Molekül HJ hindeutete.

Im Ultramikroskope zeigten die Bromhydrohalogenide Brownsche Molekularbewegung.

Die Verfasser isolierten:

1. Kautschuk-Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$,
2. Kautschuk-Dihydrobromid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$,
3. Kautschuk-Hydrojodid, $C_{10}H_{16} \cdot HJ$.

An Halogeniden wurden isoliert:

Chlorid des Kautschuks, $C_{10}H_{14}Cl_{2}$ [illegible]

Kautschuk-Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_{4}$.

Durch Behandlung des Tetrabromides mit siedender alkoholischer Natronlauge wird ein Teil des Broms herausgenommen. Bei fortgesetzter Behandlung mit Natronlauge wurde schließlich ein rotbrauner harter unlöslicher bromfreier Körper erhalten.

F. W. Hinrichsen und Richard Kempf: Beiträge zur Chemie des Kautschuks IV. Ueber die Einwirkung von Jod auf Kautschuk. (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 6, S. 1287 ff.)

Die Reaktion zwischen elementarem Jod und Kautschuk wird wesentlich vom Lichte beeinflußt. Es wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}J_{2}$ erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in sehr auffälliger Weise von der Größe der Luftmenge über der Reaktionsflüssigkeit ab. Das Sonnenlicht scheint bis zur Aufnahme von 1 Atom Jod auf 2 Moleküle Kautschuk als positiver Katalysator zu wirken, [illegible]

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Beiträge zur Chemie des Kautschuks V. Ueber die Umsetzung des Kautschuks mit Schwefelchlorür und Schwefel. (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 6, S. 1291 ff.)

Die Untersuchungen der Verfasser erstrecken sich 1. auf die Kaltvulkanisation und 2. auf die Heißvulkanisation.

Bei der Kaltvulkanisation muß sowohl mit rein physikalischer Adsorption wie auch mit einer chemischen Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür gerechnet werden. Der Verlauf der Kaltvulkanisation scheint folgendermaßen vor sich zu gehen: Beim Hineinbringen von festem Kautschuk in die Lösung von Schwefelchlorür tritt wie bei allen Kolloiden Adsorption des gelösten Schwefelchlorürs ein. Nach Versuchen von B. Bysow entspricht dieser Teil der Reaktion einer typischen Adsorptionskurve für die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge des Schwefelchlorürs von der Konzentration der Lösung nach dem bekannten Adsorptionsgesetze $\frac{x}{s} = a \cdot c^{\frac{1}{p}}$.

Als zweite Reaktionsstufe tritt dann im Laufe der Zeit die chemische Umsetzung zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür ein. Die chemische Reaktion ist infolge verhältnismäßig geringer Reaktionsgeschwindigkeit, während sich das Adsorptionsgleichgewicht praktisch momentan einstellt. Das Verhältnis von adsorbiertem und chemisch gebundenem Schwefelchlorür wird sich daher mit der Zeit zugunsten des chemisch gebundenen Anteils verschieben (Nachvulkanisation). Das Endprodukt der chemischen Einwirkung von Schwefelchlorür auf Kautschuk ist sehr wahrscheinlich ein Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_{2}S_{2}Cl_{2}$. Beim Erhitzen der Schwefelchlorür-Verbindung mit alkoholischer Natronlauge wird Chlorwasserstoff abgespalten. Als Endprodukt ergibt sich ein chlorfreier Körper, dessen Schwefelgehalt annähernd der Formel $(C_{10}H_{16})_{2}S_{2}$ entspricht.

Zur Aufklärung der Heißvulkanisation wurden die Versuche in folgender Weise ausgeführt: Lösungen von Kautschuk und Schwefel in Cumol wurden in einem kastenförmigen Thermostaten für höhere Temperaturen, der mit Thermoregulator und Rührvorrichtung versehen und mit Oel gefüllt war, erhitzt. Als Reaktionsgefäße dienten Glaskölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, in die je 100 ccm des Reaktionsgemisches gegeben wurden. Die Vorrichtung erlaubte 4 Kölbchen gleichzeitig zu erhitzen. Die Kölbchen waren mit Aufsätzen, ähnlich wie bei Waschflaschen, versehen. Beim Hindurchleiten von Kohlensäure durch das eine Rohr wurde bewirkt, daß der Inhalt der Kölbchen gut durchgerührt wurde, während durch Umschalten des Kohlensäurestromes, d. h. beim Durchleiten durch das andere Rohr, ein Teil der Flüssigkeit für die Analyse herausgedrückt werden konnte.

Die Versuche wurden mit Plantagen-Hevea-Kautschuk in der Weise angestellt, daß zunächst stets die gleiche Menge Kautschuk mit wachsenden Schwefelmengen bei konstanter Temperatur erhitzt wurde. Nach gleichen Zeiten wurden Proben aus den verschiedenen Mischungen entnommen und analysiert. Die bisher durchgeführten Versuche sind bei 170° vorgenommen worden.

Mit zunehmendem Schwefelgehalt und wachsender Reaktionsdauer nimmt der Schwefelgehalt der entstehenden Produkte zu, und zwar nähern sich die Zahlen asymptotisch dem Werte 32%, welcher dem Schwefelgehalte einer Verbindung $C_{10}H_{16}S_{2}$ entsprechen würde.

Dr. Ditmar.

G. W. Rolfe: Bemerkungen über Dextrine des Handels. (Aus den Original Communications, XIII. des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Es wurden einige Dextrinproben auf ihr Verhalten gegen die bekanntesten Stärkereagenzien geprüft, nämlich gegen Jodfärbung, optisches Verhalten und Reduktion von Kupfer. Die Proben bezog der Verfasser aus Fabriken und stellte sie dann der Kontrolle und reineren Darstellung halber auch selbst nach dem vom Fabrikanten angegebenen Verfahren dar. Es war dem sogenannten Röstverfahren, nach welchem Stärke oberflächlich mit etwas Säure (hier HNO_3) behandelt und dann einer folgenden Erhitzung zwischen 100° und 200° C. ausgesetzt wird. Bei einigen Proben wurde auch die vorherige Behandlung mit Säure unterlassen. Es zeigte sich, daß mit der Dauer der Erhitzung die Jodfärbung von Blau über Violett und Rot in Braun übergeht. Im übrigen ergaben die Versuche folgendes: Diejenigen Dextrine des Handels, die mehr als 2% Kupfer reduzieren (die Reduktion durch Dextrose zu 100% angenommen), wurden vor der Erhitzung mit Säure behandelt; der Betrag an Säure wird durch das Steigen des Reduktionswertes über 2% angezeigt. Die Zeitdauer und Höhe der Erhitzung gibt sich in der spezifischen Drehung im polarisierten Licht zu erkennen, und zwar liefert stärkere Erhitzung einen geringeren Wert von a_{D}.

Boerner.

S. Hurstel: Modifizierte Stärke. (Aus den Original Communications, XIII. des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Die Stärke wird definiert als Körper, der die physikalischen Eigenschaften: Bildung von Gelatine oder von viskosen Lösungen mit Wasser und Färbung durch Jod, und als chemische Eigenschaft: Hydrolyse zu Maltose durch Diastase oder zu Dextrose durch Säuren, besitzt. Unter den Begriff „Modifizierte Stärke" fallen dann alle Körper, welche die Mehrzahl dieser Eigenschaften aufweisen, wobei bemerkt sei, daß die Jodfärbung durchaus nicht blau zu sein braucht, da sie auch bei einigen speziellen Pflanzenstärken violett ausfällt. Es gehören demnach hierzu Granulose, Amylose, Amidulin, die mannigfaltigen Formen von löslicher Stärke, die durch Säuren, Alkalien oder durch siedendes Glycerin hergestellt werden, und ebenso sowohl auch die große Anzahl der Dextrine. Als weiteres Merkmal, das allen gemeinsam ist, mag das optische Verhalten gelten.

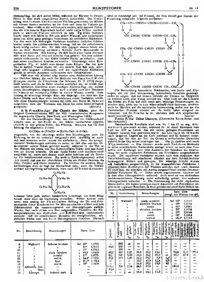
Unter diesen modifizierten Stärken aber gibt es einige, welchen eine besonders wichtige Eigenschaft, nämlich die Bildung von Lösungen, Pasten oder viskosen Lösungen mit Wasser fehlt, obgleich sie sonst mehr als etwa die Dextrine der Stärke gleichen. Man erhält sie z. B. durch Behandlung gewöhnlicher Stärke mit überhitztem Dampf und nachfolgendes Trocknen oder auf andere Weise, indem man einen dicken Stärkebrei niedrigen Temperaturen, ungefähr —20° C., aussetzt. Es resultiert in diesem Fall eine weiße schwammige Masse, deren kleinste Partikel deutliche Faserung zeigen, und die nach dem Trocknen ganz unlöslich in Wasser ist. Ein ähnliches erhält man in den Niederschlägen stehen gebliebener gelöster Stärke, die sich dann auch nicht wieder lösen lassen. Besonders bemerkenswert aber ist eine durch U. S. P. Nr. 4124 3 1411 geschützte Modifikation, die man erhält, wenn man Stärke in eine 5 bis 10 prozentige Formaldehydlösung bringt, die genügend viel Ammoniak einer schwachen Säure enthält, um Hexamethylentetramin zu bilden, und einige Zeit ohne Erhitzung einwirken läßt. Nach vollständigem Auswaschen zeigt sich diese Modifikation absolut als unlöslich und ungelatinierbar und wird auch von selbst starken alkalischen Lösungen nicht angegriffen, dagegen unterliegt sie der Einwirkung von Mineralsäuren in größerem Maße als gewöhnliche Stärke, deren übrige Eigenschaften sie sonst teilt. Auffällig und unaufgeklärt sind die inneren Vorgänge bei dieser Umwandlung. Mit Formaldehyd allein erreicht man sie nicht, ebensowenig mit Hexamethylentetramin. Dagegen läßt sich das Ammoniak durch eine starke Mineralsäure ersetzen, die aber dann in relativ größerer Menge vorhanden sein muß. Mit einem bestimmten Verhältnis von Formaldehyd und Ammoniak läßt sich sogar lösliche Stärke und unter gewissen Bedingungen sogar die Dextrine in der beschriebenen Weise umwandeln. Eine chemische Einwirkung findet anscheinend nicht statt, vielmehr scheint die Umwandlung sich auf die Oberfläche des Stärkekornes zu beschränken.

Boerner.

M. A. Fernbach, Prof. am Institut Pasteur Paris: **Eine neue Form von löslicher Stärke.** (Aus den Original Communications des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

G. Malfitano und Frl. Moschkoff zeigten neulich (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 47 II, 1912), daß durch verdünnte Stärke nach einem Verfahren des wiederholten Gefrierenlassens hergestellt wird „dextrinfrei" und immer löslicher wird, wenn man sie der Ausfrierung, also der Wasserentziehung unterwirft. Dies Ergebnis brachte uns auf den Gedanken, Stärke durch wasserentziehende Mittel in ihre lösliche Form überzuführen, und wir versuchten es zu allererst mit absolutem Alkohol und mit reinem Azeton. Wir beschränken uns hier darauf, die mit Azeton erhaltenen Ergebnisse zu erwähnen, auf den sich auch in erster Linie unsere Versuche bezogen.

Wenn man in einen großen Ueberschuß von reinem Azeton Stärkekleister von 1—2% schüttet, der aus käuflicher, also nicht entfetteter Kartoffelstärke dargestellt wurde, so erhält man einen flockigen



Niederschlag, der sich sofort bildet, während der Kleister in dünnen Fäden in dem stark umgerührten Aceton niedersinkt. Der Niederschlag wird in einem Buchnerschen Trichter gesammelt, im Mörser mit reinem Aceton zerrieben, an der Luft und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält so ein vollkommen weißes, sehr leichtes Pulver, das die interessante Eigenschaft besitzt, nicht nur in heißem, sondern auch in kaltem Wasser löslich zu sein. 2 g dieser löslichen Stärke lösen sich leicht in 200 ccm kaltem Wasser und hinterlassen darin nur einen ganz geringen Prozentsatz als unlöslichen Rückstand. Vor den nach den bisherigen Verfahren bereiteten löslichen Stärken besitzt unsere den schätzenswerten Vorzug, daß sie die reduzierende Kraft völlig verloren hat. Sie läßt sich dagegen ebenso leicht wie der zu ihrer Bereitung verwandte Kleister durch Malzextrakt in Zucker umwandeln. Ihre Lösung, die sich leicht durch Papier filtrieren läßt, wird durch Jodtinktur intensiv blau gefärbt. Um eine solchermaßen vollkommen in der Kälte lösliche Stärke zu erhalten, muß man einen verdünnten Kleister verwenden. Übersteigt seine Konzentration 2%, so erhält man darauf einen Körper, der nur zum Teil in kaltem Wasser löslich ist; der lösliche Teil läßt sich allerdings sehr langsam abfiltrieren, und der verbleibende Rückstand gleicht in seinem Aussehen vollkommen dem Stärkekleister.

Fällt man mit Alkohol oder Aceton eine kaltbereitete Lösung von löslicher Stärke, die nach der Methode von Fernbach-Wolff (Comptes rendus de l'Académie des Sciences 16. V. 1906) dargestellt wurde, und die in Kälte absolut unlöslich ist, so erhält man nach lebhaftem Umrühren einen flockigen Niederschlag, der zuletzt durch Zentrifugieren abgeschieden wird und sich nach dem Trocknen im Vakuum vollständig wieder in kaltem Wasser auflöst. Diese Lösung ist allerdings weniger klar als diejenige, die man aus löslicher Stärke nach dem oben beschriebenen neuen Verfahren erhält. Alle diese Untersuchungen wurden mit Hilfe von Herrn M. Schoen ausgeführt, dem der Verfasser den Dank für seine Bereitwilligkeit ausspricht. (Börner.)

D. B. Frankforter. Die Chemie der Stärke. (Aus den Original Communications, XIII der VIII Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Bei den Untersuchungen über den Aufbau der Stärkemolekel knüpfte man an den Punkt an, wo Stärke nachweisbar entsteht, nämlich in den grünen Teilen der Pflanzen. Baeyer hat für ihre Bildung die allgemeine Formel

$$(6\,CO_2)n + (5\,H_2O)n = (C_6H_{10}O_5)n + (6\,O_2)n$$

aufgestellt, von der allerdings weder ihre Einzelstufen noch die Richtung, in der sie verlaufen, festgestellt sind. Auffällig ist auch, daß man erwarten sollte, zuerst die einfacheren, dann die komplizierteren Verbindungen auftreten zu sehen, so daß also aus den Ut aneinander zuletzt Stärke gebildet würde, während in der Tat in den Blättern als erstes von den Kohlehydraten Stärke und aus dieser erst der Zucker entsteht. Da also dieser Punkt noch durchaus nicht aufgeklärt ist, muß man sich darum auch drüber Schlüsse auf die Struktur des Stärkemoleküls ziehen. Ein anderer Erklärungsversuch stützt sich darauf, daß aus der pflanzlichen Stärke als direkte Derivate die Öle, Terpene und Harze entstehen. Da hiervon die meisten Ringverbindungen sind, so liegt der Rückschluß nahe, auch die Stärkemolekel als ringförmig aufzufassen, etwa nach der Formel Kronstains

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_{10}O_5 & \\ C_6H_{10}O_5 & & C_6H_{10}O_5 \\ C_6H_{10}O_5 & & C_6H_{10}O_5 \\ & C_6H_{10}O_5 & \end{array}$$

Indessen fehlt jede weitere tatsächliche Grundlage, um diese Ringformel mehr denn als Vermutung anzusehen. Weiter kommt man, wenn man analog der Fischerschen Bildung der Di- und Polysaccharide durch Kondensation die Monosaccharide verfolgt und jede Stärkemolekel als zusammengesetzt aus Hexosegruppen auffaßt. Wacker hat nach einem von ihm aufgestellten Verfahren der Färbungsreaktionen von Hydrazinen und Kohlehydraten nachzuweisen versucht, daß die verschiedenen Moleküle der verschiedenen, sehr ähnlichen Stärke usw. aus 5—10 Hexosegruppen bestehen. Danach wird es dreistufig sein, die Formel, die dem derzeitigen Stande der Forschung entspricht, folgende anzunehmen:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CHOH-CHOH-CHOH-CH \\ \quad O \quad O \\ \quad CH\ CHOH-CHOH\ CHOH-CH-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \quad O \\ CH_2\ CH-CHOH-CHOH\ CHOH-CH \\ \quad O \quad O \\ \quad CH\ CHOH\ CHOH\ CHOH\ CH-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \quad O \\ CH_2\ CH-CHOH\ CHOH-CHOH-CH \\ \quad O \quad O \\ \quad CH-CHOH\ CHOH-CHOH\ CH-CH_2 \end{array}$$

Die Betrachtung besonderer Stärkearten, wie Inulin und Glykogen, hat bis jetzt ebensowenig feststehende Resultate gezeitigt, um daraus zu folgern, daß auf diesem Gebiete der Chemie im Vergleich zu anderen noch sehr wenig erreicht ist. Und doch ist die Chemie der Stärke ein Feld, auf dem noch sehr wichtige Entdeckungen zu machen sind, nicht nur in rein wissenschaftlichem Interesse, sondern auch im Hinblick auf die technische Verwendung, wobei nur an die diastatischen Prozesse erinnert sei. Es bleibt daher dringend zu wünschen, daß die Forscher in der nächsten Zeit sich eingehender damit beschäftigen. Bouvier.

Felix Fritz. Über Linoxyn. (Chemische Revue Fett- und Harzindustrie.)

Nachstehende Resultate sind von Nr. 1 bis 17 an sog. Waltonöl gewonnen worden, während Nr. 18 durch Einblasen von Luft bei 100° in Leinöl, das mit einem geringen Prozentsatz an Sikkativ versetzt war, gewonnen wurde. Das Linoxyn Nr. 18 wurde nach längerem Lagern an der Luft steinhart und ist dadurch interessant, daß bei ihm ein Teil des Oxinsäure enthaltenden Glyzerids gleichfalls der Oxydation unterlegen hat. Die Jodzahlen sind nach Wijs bestimmt. — Das Linoxyn wurde nach Fahrions Methode in seine verschiedenen Bestandteile zerlegt, indem es nach dem Verseifen mit Kalilauge und dem Ansäuern mit Salzsäure zur Gewinnung der nicht oxydierten Fettsäuren mit Petroläther ausgeschüttelt wurde. Die oxydierten Fettsäuren wurden nach dem Abgießen der Petrolätherlösung mit absolutem Alkohol aus dem Scheidetrichter herausgelöst, filtriert und gewogen. Die wässerige Schicht wurde mit Äthyläther ausgeschüttelt, so die wasserlöslichen Fettsäuren I erhalten; beim Eindampfen des Wassers schieden sich noch braune Flocken aus, die ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt wurden (wasserlösliche Fettsäuren II). — Bisher wurde angenommen, Linoxyn sei in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, doch wird es von siedendem hochkonzentriertem Eisessig sofort vollständig gelöst, von anderen Lösungsmitteln teilweise. — Die Bestimmung der nicht oxydierten Bestandteile des festen Linoxyns durch Ausziehen mit Petroläther ergibt recht ungenaue Resultate, da doch gebundenes Leinöl darin löslich ist.

Nr.	Bezeichnung	Bemerkungen	Spez. Gew. (vergl. mit Wasser von 4°)
1	Waltonöl	stark oxydiert	bei 15° 1,0162
2	"	ziemlich trocken	" 15° 1,0334
3	"	weich	" 16° 1,0361
4	"	ziemlich trocken	" 20° 1,1024
5	"	hart	" 20° 1,0464
6	"	weich	" 16° 1,0464
7	"	normal	" 18,5° 1,0183

Nr.	Bezeichnung	Bemerkungen	Spez. Gew.	Jodzahl	Verseifungszahl	Aschegehalt %	Nicht oxydierte Fettsäuren %	Oxydierte Fettsäuren %	Wasserlösliche Fettsäuren I %	Wasserlösliche Fettsäuren II %	Jodzahl der nicht oxyd. Fettsäuren	Jodzahl der oxydierten Fettsäuren	Jodzahl der wasserlösl. Fettsäuren I
8	Waltonöl	äußerst trocken	bei 18° 1,0960	—	292	—	—	—	—	—	—	—	—
9	"	"	11° 1,0632	45,8	280	—	—	—	—	—	—	—	—
10	"	"	" 21° 1,0912	—	288	—	—	—	—	—	—	—	—
11	"	stark oxydiert	" 19,5 1,0480	49,2	307	1,27	36,5	36,2	12,6	—	64,6	111	29,4
12	"	normal	" 17° 1,0731	46,[illegible]	341	0,92	33,3	34,1	23,9	—	46,1	40,4	—
13	"	weich	" 14,5° 1,0791	55,1	272	1,40	32,2	39,7	9,4	1,6	—	—	—
14	"	hart	" 11,5° 1,0614	—	—	—	32,3	43,9	12,6	1,2	—	—	—
15	"	weich	" 16° 1,0025	—	—	—	34,5	39,1	13,3	4,1	—	—	—
16	Ablassöl, fest	—	—	109,1	290	2,06	49,5	32,5	—	—	130,2	—	—
17	" flüss.	—	—	85,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	Linoxyn	äußerst hart	—	—	—	—	18,8	60,1	11,5	—	—	—	—

Bücher-Besprechungen

Die Selbstkostenberechnung industrieller Betriebe, von **Friedrich Leitner,** Professor an der Handelshochschule Berlin. — Vierte stark vermehrte Auflage. — J. D. Sauerländers Verlag in Frankfurt a. M. 1913. — Preis brosch. Mk. 7.—, geb. Mk. 7.80.

Das früher ziemlich vernachlässigte Gebiet des **Kalkulationswesens** großbetrieblicher Unternehmungen wird neuerdings sowohl an Hochschulen wie in der Literatur viel mehr berücksichtigt. Ursachen sind: Verschärfung des Wettbewerbs, Mißlage der deutschen Handelspolitik, Entstehung von industriellen Riesenbetrieben, genauer Studium der nordamerikanischen Industrie u. a. m.

Autor vorliegenden Buches hat als einer der Ersten in der Praxis industrieller Arbeit die Kostenfragen angeregt und Material für die allgemeinen Gesichtspunkte gesammelt. Von 134 Seiten der ersten Auflage ist das Buch auf 375 Seiten angewachsen, ein Beweis, daß in zunehmendem Maße die organisatorischen und rechnerischen Probleme der Kostenberechnung studiert werden. In 7 Abschnitten werden u. a. erörtert: Organisation der Kalkulation, Methoden der Feststellung der **Materialkosten** mit besonderer Berücksichtigung des Verrechnungspreises für Zwischenprodukte, Abfallstoffe und der Materialverluste, die **Arbeitskosten** (Lohnsysteme, Lohnverrechnung), die **allgemeinen Kosten** des Betriebes und des Verkaufs in der Gesamt- und in der Einzelkalkulation, die **Abschreibungen** (Methoden, Bedeutung, Rechtsfragen), die **rechnerische Gewinnermittlung** ohne Inventur, Gründungsvoranschläge. Die Kostenberechnung der einzelnen Gewerbegruppen berücksichtigt besonders die Textil- und die Maschinenindustrie, die Eisengießerei, den Hüttenbetrieb, die chemische Industrie. Im Text des Buches werden über drei Kostenberechnungen von 16 verschiedenen Branchen erörtert. Ein besonderer Vorzug des Werkes sind die zahlreichen Literaturangaben.

So gibt das Buch dem **Anfänger** einen Einblick in die schwierigen Einzelfragen der industriellen Selbstkostenberechnung, dem **Praktiker** Anregungen, den bisherigen Modus der Kostenberechnung eines Betriebes zu prüfen, Fehler aufzusuchen und zu beseitigen, **Kostenverbrauch** lehrt er in die Methoden der Kostenberechnung ein.

Kalender für die Gummiindustrie und verwandte Betriebe 1913. — Ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Zelluloidbranche. — Herausgegeben von **Dr. Kurt Gottlob.** — Mit der Beilage **Jahrbuch der Kautschukindustrie.** — Verlag der **Union Deutsche Verlagsgesellschaft** in Berlin S. 61. — Preis geb. Mk. 4.50.

Der Kalender bringt in seinem ersten Teil (Hilfsbuch) **Vorschriften** für die Fabrikation, dann Tabellen über Rohkautschuk, Fabrikation und Fabrikate sowie Handel, Mitteilungen über Organisationen und Verbände. Den Schluß bildet eine interessante Arbeit von Dr. **Ramhorst** über „Gesundheitliche Mißstände in der Gummiwaren-Industrie". Von besonderem Interesse ist das **Jahrbuch** mit den Jahresberichten über: 1. **Chemie des Kautschuks;** 2. **Technologie;** 3. **Analyse des Kautschuks und der Kautschukwaren;** 4. **praktische Prüfung des Kautschuks** und ihre **Verwendbarkeit.** Diese Jahresberichte sind von Dr. **Kurt Gottlob** auf Grund der einschlägigen Literatur außerordentlich sorgfältig bearbeitet und geben ein höchst wertvolles Bild der im Jahre 1912 erzielten Fortschritte. — Der **synthetische Kautschuk** ist in einem besonderen Abschnitt von Dr. E. Marx behandelt, sowohl die in Betracht kommenden Ausgangsmaterialien als die Polymerisationsverfahren werden berücksichtigt. — Die von **A. Dominicus** zusammengestellten **statistischen Angaben** über die **Kautschukplantagenindustrie** in **Britisch-Malaya** und **Ceylon** geben ein deutliches Bild von der hervorragenden Entwicklung der Kautschukkultur in Ostasien. — Erwähnenswert ist noch die Zusammenstellung der vom 1. Oktober 1911 bis 1. Oktober 1912 erteilten deutschen **Kautschukpatente** aus Klasse 39a sowie der erloschenen Patente, endlich der einschlägigen **Literatur.** Die wirtschaftliche Lage der **Gummiindustrie** wird von A. **Gebauer** geschildert.

Auch dieser Jahrgang des **Gummikalenders** macht Herausgeber und Verleger alle Ehre und ist die Anschaffung des gut ausgestatteten und handlichen Buches bestens zu empfehlen. —s.

Textiltechnische Untersuchungsmethoden von Dr. **Wilhelm Massot,** Professor an der Färberei- und Appreturschule Krefeld. I. Die Mikroskopie der Textilmaterialien. Mit 92 Figuren. (Sammlung Göschen Nr. 673). G. J. Göschensche Verlagshandlung G. m. b. H. in Berlin und Leipzig. Preis in Leinwand gebunden 90 Pf.

Das Bändchen bietet in seiner Anlage einen Grundriß über die Verwendbarkeit der Mikroskopie bei textiltechnischen Untersuchungen, um die einschlägigen wichtigsten Faserrohstoffe und einige andere in der Textil-Veredlungsindustrie gebräuchlichen Produkte, z. B. die Stärkesorten, unterscheiden und bestimmen zu können. Die Materie ist so geordnet, daß sich der Leser auch über die Grundzüge der Hilfsanalysen, so z. B. über die optischen Grundlagen bei der Bildentstehung im Mikroskop und dessen Gebrauch und Handhabung im allgemeinen orientieren kann. Ebenso sind die wichtigsten Grundlagen der Fasermikroskopie berührt. Das kleine Buch zerfällt in drei Hauptabschnitte. Im ersten werden die optischen Grundlagen, das Mikroskop und seine Einrichtung besprochen, im zweiten die Mikroskopie der Textilmaterialien der Pflanzenreiche neben pflanzenanatomischen Grundlagen. Im letzten Teil endlich kommen die dem Tierreiche entnommenen Faserstoffe zur Sprache und werden hinsichtlich ihrer mikroskopischen Eigenschaften charakterisiert. Die Beschreibung der wichtigsten chemischen Reaktionen und Färbemethoden, welche geeignet erscheinen, die mikroskopische Diagnose zu stützen und zu ergänzen, sind, soweit es der Rahmen zuließ, eingeflochten. Allgemeine Regeln für mikroskopische Untersuchungen von Gespinsten und Geweben sowie kurze Angaben über quantitative Prüfungen gemischter Gespinste und über das Vorkommen von Pilzwucherungen auf Geweben runden den Inhalt des Werkchens, welches zwar dem Inhalt nach nichts Neues darbietet, das Bekannte aber in seinen Grundzügen zusammenfaßt und dem Belehrung suchenden Praktiker wie dem Schüler höherer Fachschulen das Wissenswerte vorführen soll.

Deutsche Steinzeugwarenfabrik für **Kanalisation und Chemische Industrie** in Friedrichsfeld in Baden. **Hauptkatalog** der Abteilung für die Anfertigung von **Laboratoriums-Apparaten und Maschinen aus Steinzeug.**

Der vorliegende elegant ausgestattete Katalog gibt in seinem ersten Teil ein Verzeichnis von **Apparaten und Einrichtungen zum Kühlen, Absorbieren und Kondensieren.** Im zweiten Teil behandelt derselbe **Pumpen, Kolbenluftpumpen** und **Abdampfanlagen.** Die einzelnen Gegenstände werden nicht nur allgemein charakterisiert, sondern es werden auch die Hauptmaßangaben, übersichtlich zusammengestellt, und an schematischen Figuren erläutert. Die Firma, welche so viele Neuerungen mit Erfolg eingeführt hat, hat sich das anerkennenswerte Ziel gesetzt, **Normalien** für die Steinzeugindustrie zu schaffen. —s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. Patent Nr. 259744 vom 28. VII. 1912. **Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann in Worms a. Rh. Verfahren zur Entwicklung von Johannisbrotkernen.** Es wurde gefunden, daß Schwefelsäure eine trennende Wirkung auf die Hülsen einerseits und die von ihnen umgebene Kernmasse andererseits ausübt und zwar so, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur lösend auf die Hülsen wirkt, während sich die Kernsubstanz bei der gleichen Temperatur nur sehr langsam und unvollkommen löst. Hierbei werden die Hülsen in die Form eines voluminösen, hochporösen Körpers übergeführt, der wegen seiner großen Porosität als Aufsaugemittel in vielen gewerblichen Betrieben Verwendung finden kann. 100 kg Johannisbrotkerne werden z. B. mit 200 kg Schwefelsäure (von mindestens 70% H_2SO_4) etwa 4 Stunden lang unter starkem Umrühren behandelt. Schwefelsäure von geringerem Gehalt an H_2SO_4 wirkt nur sehr langsam ein, dagegen ist solche von 90–98% von schneller und guter Wirkung. Nach Verlauf von 4 Stunden wird die dickflüssige schwarze Säure abgesaugt und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Dabei scheiden sich große Mengen eines sehr voluminösen, sehr bereits verwertbaren Produktes aus. Die von der anhängenden Schwefelsäure möglichst befreiten Kerne werden alsdann unter Bürsten mit kaltem Wasser gewaschen, ausgeschleudert und getrocknet. Ihre Weiterverarbeitung nach bekannten Verfahren bietet keine weiteren Schwierigkeiten. K.

D. R. Patent Nr. 259465 vom 28. IX. 1911. **Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Verfahren zur Verbesserung der antiseptischen, insektiziden und fungiziden Wirkung von Teeölen, insbesondere zur Konservierung von Holz, Geweben usw.** Es hat sich in der Praxis herausgestellt, daß den in den Teerölen hauptsächlich vorhandenen Phenolen der Benzolreihe in Bezug auf konservierende und desinfizierende Wirkung nur geringe Bedeutung zukommt. Vor allem ist die Dauer dieser Wirkung nur gering, da solche Phenole in kurzer Zeit nach dem Anstrich an der Luft sich verflüchtigen, sowie auch durch Wasser leicht ausgewaschen werden. Infolgedessen übt die Anwesenheit der Phenole der Benzolreihe in den Teerölen, so insbesondere in dem Holzkonservierungsöl, nur eine momentane Wirkung aus, die durch Verdunstung der Phenole und durch deren Auslaugung sehr bald verschwindet, worauf dann nur das inaktivere Teeröl, das an sich nur wenig antiseptisch wirkt, zurückbleibt. Die genannten Uebelstände haben sogar schon dazu geführt, daß man die Teeröle in der verschiedenartigsten Weise behandelte, um ihre desinfizierenden Eigenschaften zu erhöhen. So erklärt sich die Behandlung der Teeröle mit Chlor sowie die Verstärkung der Teeröle mit Chlorzink und anderen organischen und anorganischen Metallsalzen, wie Kupfer-, Blei-, Arsen-, Silber-, Quecksilber- und anderen Metallverbindungen, endlich hat man auch bereits ein Nitrieren der Teeröle vorgenommen. Gegenstand vorliegender Erfindung bildet nun ein Verfahren, die antiseptischen, insektiziden und fungiziden Wirkungen der Teeröle, und zwar sowohl der phenolreichen als auch der phenolarmen in hervorragender Weise zu erhöhen und ihre stärkere Wirkung zu einer lange andauernden zu gestalten. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man die Teeröle mit höheren Phenolen, d. h. mit denjenigen der Naphthalinreihe und der Anthracenreihe versetzt. K.

D. R. Patent Nr. 239076 vom 2. IV. 1911. Deutsche Werkstätten für Handwerkskunst G. m. b. H. in Hellerau bei Dresden. Verfahren zur künstlichen Verfärbung von Hölzern für die Kunsttischlerei. Das vorliegende Verfahren schließt sich einem anderen bekannten Verfahren zur künstlichen Verfärbung von Hölzern derart an, daß man Ammoniak in gasförmigem Zustande in einem dicht geschlossenen Gefäß bei erhöhter Wärme mit Ueberdruck auf das Holz einwirken läßt. Das vorliegende Verfahren zeichnet sich aber dadurch aus, daß man diese Behandlung in Gegenwart von Kalk oder einem anderen wasseraufnehmenden Mittel vor sich gehen läßt. Dadurch erreicht man eine schnelle durchgreifende Verfärbung unter gleichzeitiger Veränderung der Substanz des Holzes in günstigem Sinne, im Gegensatz zu dem vorbekannten Verfahren, bei welchem naturgemäß nur die ohnedies bekannte Ammoniakräucherung (freilich unter Durchdringung des ganzen Holzes) und auch diese ihrer Natur nach nur bei stark gerbstoffhaltigen Hölzern erzielt wird. Die durch diese Verfärbung erhaltene Farbe ist streng beständig, und eine nachteilige Veränderung der Holzstoffe findet nicht statt. Die Ausführung des Verfahrens kann unter Benutzung des in der Zeichnung dargestellten Apparates vor sich gehen. Als Apparat ist ein solcher stehender Bauart angenommen; für den Großbetrieb kommen vorteilhaft Kessel liegender Bauart in Betracht. Das durch den Deckel b dicht zu verschließende Gefäß a mit Heizmantel g wird zunächst mit dem verfärbenden Mittel beschickt, das in Form einer den Gefäßboden deckenden Schicht d eingetragen wird. Als verfärbendes Mittel kommt hauptsächlich Ammoniak in Betracht. Dieses kann als kohlensaures Ammoniak angewendet werden, welches halb den Vorteil hat, schon bei niedrigen Temperaturen in seine Bestandteile zu zerfallen, also das wirksame Ammoniak freizugeben. Ammoniak kann aber auch aus einer Mischung von schwefelsaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk erzeugt werden. Um ein anderes Verfärbungsmittel zu nennen, so kann man z. B. Tabakabfälle mit gelöschtem Kalk mischen, um Pyridindämpfe zu erzeugen. Auf einem Zwischenboden e, unter dem sich über der Schicht d etwas freier Raum befindet, werden die Werkhölzer f gestellt. Zwischenlagen g oder andere geeignete Mittel halten die Hölzer in ihrer Stellung fest. Oben darauf kommt ein offener Behälter h, welcher gebrannten Kalk enthält. Das so beschickte Gefäß wird durch den Deckel luftdicht verschlossen. An das Rohrstutzen i auf dem Deckel schließt man die Luftpumpe an, wenn ein Luftleere geschaffen werden soll. Manometer k und Thermometer l sind am Deckel ebenfalls anzubringen. K.

Britisches Patent Nr. 22121/1910. Henri Monnoar in Anglear bei Liège (Belg.). Konservierung von Holz oder anderen organischen Stoffen. Die Stoffe werden mit einer Phenol- oder ein Äquivalent dieses Antiseptikums enthaltenden ammoniakalischen Lösung eines Schwermetalls (Kupfer, Zink) behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 430561. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zum Färben von Kautschuk. Man behandelt den Kautschuk oder die kautschukähnlichen Stoffe mit organischen Farbstoffen und vulkanisiert sie alsdann. K.

Französisches Patent Nr. 430461. Francis Alden Byron. Verfahren und Vorrichtung zum Koagulieren und Behandeln des Kautschuks. Der Latex wird mit Gasen oder Dämpfen, die von der Holzteer- oder Holzdestillation herrühren, behandelt. Die Vorrichtung besteht aus einem Holzteerbehälter und Vergaser und einem Behälter, in dem der Milchsaft den Gasen ausgesetzt wird. K.

Französisches Patent Nr. 430462. Francis Alden Byron. Verfahren zum Koagulieren und Behandeln von Kautschuk. Man unterwirft den Latex der Einwirkung des von der Holzdestillation herrührenden Gases. K.

Französisches Patent Nr. 16363 (Zusatz zum Patent Nr. 423530). Wilhelm Pahl. Verfahren zum Koagulieren des Milchsaftes der kautschukliefernden Pflanzen. Der Milchsaft wird mit einem Gemisch von Kohlensäure und Salz- oder Ameisen- oder einer anderen Säure behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 449113. Samuel Wiart. Anwendung von Schutzhüllern aus vollkommen trockenem Dampf bei der Trocknung von Holz und anderen feuchten Stoffen. Der Wasserdampf wird in dem Trockenraum überhitzt und direkt auf die zu trocknenden Stoffe zur Einwirkung gebracht. K.

Französisches Patent Nr. 411571. Kamill Nemeth. Verfahren und Einrichtung zum Imprägnieren von Baumstämmen mit chemischen Verbindungen und Farbstoffen aller Art. Man treibt die Imprägnierflüssigkeit unter Druck oder saugt sie durch den Baumstamm hindurch. Die Einrichtung besteht aus einem Hut, der auf das eine Ende des Stammes aufgesetzt und mit einem Flüssigkeitsrohr versehenen Kappe. K.

Französisches Patent Nr. 16301 (Zusatz zum Patent Nr. 416821). Raoul Cassell. Verfahren zur Regenerierung von Altkautschuk. Man verwendet dabei Stoffe an, die sind von rohem, destillierten Schiefer, Teeren und Wollpech ableiten. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 50304. William Marshall Callender in Bournemouth (England). Verfahren zur Herstellung von Gummiharzmassen. Der Milchsaft der Gummipflanzen wird der Einwirkung proteolytischer Fermente unterworfen, des in neutraler oder schwachalkalischer Lösung vorhanden ist. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 37971. Leonhard Pied in Berlin. Verfahren zum Ueberziehen von Korken mit einer widerstandsfähigen elastischen Schicht. Die mit einer Zelluloid- oder Nitrozelluloselösung imprägnierten bezw. überzogenen Korke werden nach dem Trocknen mit Schwefelsäure (66° Bé) behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1051736. Gustave Ellis in Larchmont (New York). Verfahren zum Konservieren von Holz und Holzgegenständen. Man imprägniert das Holz mit einer wäßrigen Asphaltlösung, der eine giftige Mineralsubstanz (Kupferverbindung) zugesetzt wurde. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1054597. La Fayette Moore in Jacksonville (Florida). Verfahren zur Behandlung von Stabholz. Man bringt das Holz in Stapeln in einem mit feuchter Luft beschickten Raum, erhöht die Temperatur in dem Raum bis zum Sieden des Wassers, nimmt alsdann das Holz heraus, bindet es, um das Sichwerfen zu verhindern, so, daß während des Einbindens und Sichwerfens seine Spannung gleichmäßig bleibt. Endlich wird das Holz in einem Trockenofen getrocknet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1042351. James M. Schenker in Philadelphia. Verfahren zur Behandlung der dünnen Holzfourniere für Akkumulatoren. Die dünneren Platten werden in eine wäßrige Lösung von neutralem Natriumbisulfit bei 150—175° eingetaucht, gewaschen und unter Druck getrocknet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1049589. Benjamin Heap in Clifton Junction bei Manchester in England. Verfahren zur Behandlung von im Akkumulatorenbau dienendem Holz. Das Holz wird mit einer alkoholischen Lösung eines geeigneten Extraktionsmittels (Alkohol) behandelt, gewaschen und getrocknet. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Britisches Patent Nr. 23623/1912. Eduard Sialert-Sedwad in Hasendirchen (Oesterreich). Verfahren zur Herstellung unlöslicher Gummis. Man kocht die Gummi in einer wässerigen Lösung eines elektrischen Oxydationsmittels (Perborat). K.

Britisches Patent Nr. 21032/1912. Sydney James Ward in London. Schalldämpfendes Tuchbelag aus Kunstmasse von gepreßtem Leder oder Stroh, das zum Bedecken von Motorwagen oder anderen Wagen dient. Das Leder wird innen mit einer Guttaperchalösung überzogen und dann das Gewebe unter Erwärmen aufgepreßt. K.

Französisches Patent Nr. 444159. Leclanc & Cie. Verfahren zur Herstellung einer Masse zum Dichtmachen von Luftkammern. Man mischt Glykose, Glyzerin, Naphtha, Holzmehl, Gummiarabikum, Harz und Talk. K.

Französisches Patent Nr. 450303. Colland & Oedenwaert. Neues Produkt zur Sicherung der Dichtheit von Verbindungen und zur Beseitigung von Rissen in Gefäßen aus Zink, Stein und Zement. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Kohlenteer und Harz. K.

Französisches Patent Nr. 451397. Georg Bussellng. Verfahren zur Herstellung von dauernden, an Nahrungsmittelseife [illegible] Gelatine. Man läßt die flüssige Gelatine langsam über eine langsam in Drehung befindliche Trommel laufen und führt sie alsdann durch ein Transportband oder dgl. in einen Trockenkanal. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 46503. Manufacture de Tresses et de Tissus in Saint Quentin (Frankreich). Verfahren zur Behandlung von stroh-ähnlichen Bändern, Geflechten und dgl. Die durch Zusammenkleben von Gespinstfasern hergestellten Bänder, Tressen oder dgl. werden vor dem Färben mit Formaldehyd oder einem anderen Gelatine unlöslich machenden Stoff behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56471. Felix Hesse in Dresden. Verfahren zum Zusammenfügen von Faserstoffplatten und zum Verbinden von Faserstoffen mit Kunstmaterialien unter Verwendung pulverförmigen Klebemittel. Das Gewebe oder der sonstige Stoff, auf den das Klebemittel in Pulverform aufgebracht wird, wird zwecks Lösung des Klebemittels mit einem durch ein Klebemittel verdickten Lösungsmittel behandelt. Kunstleder wird unter Verwendung von Zelluloid oder Nitrozellulose in Pulverform dadurch erhalten, daß das Leder zwecks Lösung des Zelluloid- oder Nitrozellulosepulvers mit einem durch diese Stoffe verdickten Lösemittel behandelt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr. 57791. Dr. Courtney Fielding von Glasenapp in Berlin-Halensee. Verfahren zur Gewinnung von Leim. Das in einem Apparat eingeschlossene leimgebende Rohmaterial (Knochen) wird vor jeder Auslaugung höchstens 15 Minuten lang der Einwirkung von Wasserdampf von 2½ Atm. Druck ausgesetzt und dann wird der Apparat jedesmal sofort evakuiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1063217. Andrew A. Barnham und Henry O. Ulmsdell in Belbridge (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung eines Klebemittels. Man läßt auf Stärke Oxalsäure einwirken und neutralisiert mit Ammoniak, es resultiert mit Wasser und einer Mineralbase ein stark klebendes Produkt. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha)
(Patentklasse 39 a und b.)

D. R.-Patent Nr. 260776 vom 22. X. 1911. Robert Rein in Nürnberg. Verfahren zur Erzeugung haltbarer Metallüberzüge auf Stoffen, wie Gespinsten, Geweben oder Fäden. Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung haltbarer Ueberzüge auf Produkten von faserigem oder faserigem Gefüge, wie z. B. Gewebestoffe, Gespinste, natürliche oder künstliche Fäden und Haare, Holz, natürliche und künstliche Federn, Leder, Horn usw. Die Erfindung besteht in der Anwendung der bekannten Zerstäubung von Metallelektroden durch hochgespannten Strom in einem Raum von hoher Gasverdünnung neben den zu überziehenden Produkten. Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, daß auf Stoffen der erwähnten Beschaffenheit oder Verbindungen — z. B. Leitendmachen — und ohne Einhängung in Bäder Ueberzüge insbesondere solche zu Verschönerungszwecken hergestellt werden können, die einerseits die Biegsamkeit und Weichheit des Materials keineswegs beeinträchtigen, andererseits durch Biegen oder Kräuseln nicht im geringsten leiden. Es ist anzunehmen, daß die einzelnen zerstäubten Teilchen in die porige Oberfläche hineindringen und da stecken bleiben. Wenn man nun statt der Induktionsrolle oder Leydenerbatterie, wie sie bei den in der Literatur beschriebenen Versuchen meistens verwendet worden ist, einen für den Fall besonders Wechselstromtransformator als Stromquelle benutzt, so ergibt sich eine so günstige Stromausbeute, daß, abgesehen von den oben erwähnten Vorteilen das Verfahren auch auf anderen Gebieten der Metallindustrie mit den bisherigen Methoden konkurrieren kann. Die zu überziehenden Gegenstände werden zwischen zwei in einem evakuierten Gefäß befindlichen Elektroden aus dem betreffenden Metall aufgehängt, oder durch dieses mittels eines Triebwerks hindurchgeführt. Es ist hierbei von Wichtigkeit, daß die Gegenstände durch Schirme aus Glas, Hartgummi oder dergl. so abgedeckt werden, daß nur der mittlere, intensivere Teil des elektrischen Feldes die nützliche Niederschlagsarbeit leistet, da in dem schwächeren äußeren Felde der Niederschlag leicht matt und dunkel wird. Der auf Goldfäden und Schirme niedergeschlagene Metallbelag kann, wenn erwünscht, wiedergewonnen werden. K.

D. R.-Patent Nr. 260355 vom 19. IX. 1912. Dr. Heinrich Colloseus in Berlin. Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata und dergl. aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften. Das Verfahren besteht darin, die Abscheidung des Gummis und seiner Begleitstoffe in der Weise herbeizuführen, daß man die zufällbildenden Bestandteile der Milchsäfte einer doppelten Umsetzung unterwirft. Zu diesem Zweck setzt man den Milchsäften zunächst ein Alkali oder eine andere zur Bildung wasserlöslicher Salze geeignete äquivalent wirkende Substanz zu und führt die Fällung der feinst verteilten Bestandteile der Milchsäfte durch den nachträglichen Zusatz von Erdalkali-, Erd-, Schwermetall- und dergl. Salzen oder äquivalent wirkende Substanzen oder Mischungen herbei. Auch kann man die Salze bei der Fällung der vorher mit einem Alkali versetzten Milchsäfte durch die entsprechenden Oxyde oder Hydroxyde ersetzen. Auch dann kann man der Alkali gemeinsam mit den Oxyden oder Hydroxyden zusetzen. Zweckmäßig verrührt man die Milchsäfte vor, während oder nach dem Alkalizusatz oder dem Zugeben des Fällmittels mit einem die feine Verteilung ermöglichenden Koagulierungsmittel (Seife, Eiweißstoffe und dergl.). Auch können den Milchsäften in irgend einem Stadium des Verfahrens Konservierungsmittel zugesetzt werden, und kann die Fällung des Gummis in Gegenwart eines Antiseptikums (Kreosot, Phenol, Formalin oder dergl.) vorgenommen werden. K.

D. R.-Patent Nr. 260707 vom 27. I. 1912. Rudolf Kühnemann in Frankfurt a. M. und Metall- u. Isolier-Werke G. m. b. H. in Meiningen in Meiningen. Verfahren zur Herstellung einer Hartgummimischung. Bei dem vorliegenden Verfahren wird ein Gummiregenerat als Bindemittel benutzt, indem zunächst eine geringe Menge aufgeweichten, teerartigen Altgummis unter Zusatz von Schwefel und Oel wie Schieferöl, Lederöl und dergl. gemischt und vulkanisiert wird. Diese so gewonnene homogene und dichte Masse dient sodann, da sie zu einem Mehl gemahlen wird, als Grund- und Bindestoff für die den Hauptbestandteil des Hartgummiersatzes bildenden billigen Füllstoffe. Das Verfahren weist also drei Abschnitte auf. Der erste Abschnitt besteht in der Herstellung einer teerartigen Masse aus gemahlenen Gummiabfällen und einem geeigneten Oel durch Kochen; der zweite Abschnitt besteht in der Herstellung eines mehlartigen Grund- und Bindestoffes in der Weise, daß der zunächst erhaltenen Masse mit Füllstoffen, wie Schieferöl, Lederöl und dergl., unter Zusatz geringer Mengen Ocker und Schwefel gemischt, vulkanisiert und gemahlen wird. Der dritte Abschnitt besteht darin, daß der so erhaltene Grund- und Bindestoff mit geringen Mengen billiger Kautschukersatzmittel, wie Gummi, Crepe, Balata, Harze gemischt und dergl., unter Zusatz von Wachsen, Harzen und dergl. unter nochmaligem Zusatz von Schwefel gemischt und hierauf diese Mischung nochmals vulkanisiert wird. Das auf diesem Wege gewonnene Produkt besitzt, wenn auch als Zusätze zu dem Grundstoff gewöhnliche und durchweg geringwertigste Materialien der beschriebenen Art genommen werden, alle Eigenschaften des natürlichen Hartgummis bei demselben wegen in Bezug auf Hitzebeständigkeit, Säurebeständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen heißes Oel und vor allem Dingen Bearbeitungsfähigkeit einwandsfrei gibt wenig. Der Prozentsatz an Altgummi, welcher in dem Ersatzprodukt nach dem vorliegenden Verfahren enthalten ist, ist so gering, daß dieser nur als Bindemittel zur Wirkung gelangt, dabei aber infolge des Herstellungsverfahrens so gleichmäßig verteilt ist, daß ein absolut homogenes, die gleichen Eigenschaften in allen Teilen aufweisendes Endprodukt entsteht. K.

D. R.-Patent Nr. 259640 vom 29. VI. 1912 (Zusatz zum D. R.-Patent Nr. 254443). Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes 254443 werden harz- oder kautschukähnliche Körper in der Weise erhalten, daß man chinesisches Holzöl bzw. Holzölsäure o. et oder deren Substitutionsprodukt, Ester oder Salze mit Aminoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel erhitzt. Die nach diesem Verfahren herzustellenden bzw. hergestellten Körper erhalten einen höheren Schmelzpunkt und Härte sowie größere Elastizität, wenn man die bei neutraler, alkalischer oder saurer Reaktion mit Formaldehyd in Lösung oder Gasform behandelt, oder wenn man schon die Reaktion selbst, durch welche die harzähnlichen oder kautschukartigen Körper entstehen, bei Gegenwart von Formaldehyd vor sich gehen läßt. Zur Ausführung des Verfahrens werden die harzähnlichen oder kautschukartigen Körper vorteilhaft in der Wärme oder im geschmolzenen Zustande mit Formaldehyd in Gasform oder dessen Lösungen in Wasser oder Methylalkohol oder Aethylalkohol und dergl. vorteilhaft unter Kneten behandelt. Die Behandlung kann selbstverständlich auch so geschehen, daß man die harzähnlichen oder kautschukartigen Körper in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Benzol, Terpentinöl, Trichloräthylen, Aceton und dergl.) löst und auf diese Lösungen vorteilhaft in der Wärme Formaldehyd in Gasform oder Lösung einwirken läßt. Die Behandlung kann bei neutraler, alkalischer oder saurer Reaktion erfolgen. K.

D. R.-Patent Nr. 261041 vom 21. VI. 12. Hide Ite Leather Company Eingetragene Genossenschaft in Boston, Mass., V. St. A. Verfahren zur Herstellung eines lederartigen Stoffes aus Lederabfällen. Zu einer gewissen Menge Zellulose irgendwelcher Herkunft, angenommen, zu 400 Teilen, fügt man eine genügende Menge 3prozentiger Salzsäure oder Schwefelsäure dazu, bis die Zellulose bedeckt ist, worauf man das Gemisch zweckmäßig für einige Zeit erwärmt. Man erhält dadurch eine dicke Paste, zu welcher man ein Chromsalz, zweckmäßig Natriumbichromat, im Verhältnis von 400 Teilen Paste auf 100 Teile Natriumbichromat hinzufügt. Die Reaktion zwischen dem Chromsalz und der bei der Herstellung der Hydrozellulosepaste verwendeten Säure ergibt ein unlösliches Chromoxyd, welches sich in der Paste gleichmäßig verteilt. Auch diese Reaktion wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur vorgenommen, und wenn die Hydrozellulose nicht genügend sauer ist, so muß man noch etwas mehr Säure hinzusetzen, die das ganze Bichromatsalz in Chromoxyd umgewandelt ist. Zu dem so gewonnenen Füllmaterial setzt man 1250 Teile in einer Zerkleinerungsmaschine zu kleinsten Leder-Mehl und mischt das Ganze gründlich durch. Die Zellulosemasse übt keine chemische Wirkung auf die Lederteilchen aus, die Fasern behalten daher ihre Biegsamkeit und Struktur vollständig bei. Das Vermischen der Füllmasse mit dem Leder hat indessen die Wirkung, daß man vollständig zusammenhängende Ledertafeln erhält, weil die Hydrozellulose aus außerordentlich feinen, nichtfaserigen Teilchen besteht, die die Lederfasern umhüllen und die etwa vorhandenen Zwischenräume zwischen denselben ausfüllen. Die Tafeln weisen daher eine glatte und gleichmäßige Oberfläche auf. Die Hydrozellulosefüllmasse trägt auch zur schnellen Bildung eines Niederschlages auf dem Filz in der Naßpresse und demgemäß zur schnellen Bildung der Tafeln bei. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man 300 Teile Zellulose dadurch in Hydrozellulose verwandelt, daß man die mit einer 3prozentigen Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt und nach Beendigung der Reaktion eine leichtflüssige Emulsion aus 50 Teilen Mineralöl, 74 Teilen Harz, 25 Teilen Oelsäure und 20 Teilen Natriumkarbonat und eventuell Wasser hinzusetzt. Die Emulsion wird mit der Hydrozellulose in einem Behälter vermischt, worauf man ein geeignetes Fällungsmittel, etwa Aluminiumsulfat, hinzufügt und die Masse gründlich durchrührt. Dadurch entsteht ein wolkiger Niederschlag, welcher zusammen mit der übrigen Masse und vorher zerkleinerten Lederteilchen in einer Mischmaschine behandelt wird. Die Zellulose zusammen mit dem Niederschlage und anderen wasserabstoßenden Bestandteilen füllt die Zwischenräume zwischen den Lederfasern aus und umhüllt dieselben vollständig, wodurch eine Masse entsteht, welche in Tafeln verwandelt, nicht nur wasserdicht, sondern auch fest, dehnbar und polierfähig ist. K.

D. R.-Patent Nr. 260722 vom 26. V. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Cöln a. Rh. und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz dienenden Produktes. Zusatz zum Patent 250920. Durch das Patent 250920 ist ein Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz geschützt, das darin besteht, daß man das von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 109 ff. beschriebene Produkt mit basischen Agenzien behandelt. Es wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von geschwefelten Körpern, wie Thiole, zu dem Kondakowschen Produkt ebenfalls ein dem bisher kautschukartigen hergestellt werden kann. Das sonst brüchige und sehr schnell verharzende Material wird durch Mischen mit geringen Mengen dieser Körper haltbar und technisch brauchbar. Vor der Behandlung mit

barischen Agenzien hat das Verfahren den Vorzug der Verwendung nichtgiftiger Substanzen. Beispiel: 100 Teile Kondakowschen Produkt werden mit 5 Teilen Tannin auf der Walze zu dünnen Fellen ausgewalzt. Dieselben halten sich unverändert an der Luft und können als gutes Kautschukersatzmittel Verwendung finden. K.

Britisches Patent Nr 14627/1912. Hirondelle Leather Company in Brandon (Plymouth), V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Grundlagen für Lederplatten. Man mischt Hydrozellulose (und eventuell ein Chromsalz) und zerschnittenes Leder. K.

Britisches Patent Nr 24161/1912. William John Lemmens in London. Plastische Massen. Die Massen bestehen aus Kautschuk u. dgl. und Zement (britisches Patent N. 13401/1909).

Britisches Patent Nr 26313/1911. Nils Magelssen in Christiania (Norwegen). Verfahren zur Herstellung eines elastischen und isolierenden sowie gegen Wasser und Säuren widerstandsfähigen Materials. Man mischt Kalciumkarbonat und Wasserglas mit Asbest, setzt gleichzeitig eine Säure oder dgl. zu und setzt die pastöse oder plastische Masse der Luft aus oder erhitzt sie. K.

Britisches Patent Nr 4796/1912. Edward Charles Kedger Meade in London. Plastische zur Herstellung von Füllungen für Sohlendrucken festigender Masse. Schwammartiges Material, z. B. kaugefertes Ort wird mit einem gelatinösen und teerigen Bindemittel gemischt. K.

Britisches Patent Nr 26119/1911. Wladimir Plinatus in Berlin. Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen. Man behandelt Kolloide in Gegenwart von Glyzerin und neutralen oder sauren Estern polyvalenter Alkohole oder nur der letzteren mit Chromverbindungen. K.

Britisches Patent Nr. 3312/1912. Friedrich Conrad Hofmeister, Rudolf Kolzenda und Ernst Knoll in Malchin(?). Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für vulkanisierten Kautschuk. Zunächst stellt man sich eine teigartige Masse durch Kochen von gewöhnlichem Kautschukabfall und Öl (Leinöl) her, dann rührt man einen Füllstoff wie pulverisierten Schiefer, zerschnittenes Leder oder dgl. und die nötigen Öle sowie Schwefel und vereinigt sie mit einer geringen Menge der obenartigen Masse, vulkanisiert das Gemisch und pulverisiert es. Schließlich mischt man der Letzteren mit Kautschukersatzmitteln und Ölen, Wachsen und dgl. und Schwefel und vulkanisiert das Ganze. K.

Britisches Patent Nr 22155/1912. De Nationale Caseinefabriek in Breda. Verfahren zur Abscheidung von Kaseinstoffen und Laktose aus den diese enthaltenden Milchabfällen. Die Milchabfälle werden erst mit Alkali oder dgl. zwecks Herstellung wasserlöslicher Verbindungen behandelt und dann werden die festen Bestandteile der Milch durch Erdalkalimetallsalze, Bodensalz oder Gemische dieser gefällt. K.

Britisches Patent Nr 4352/1912. Harold Jackson in Coventry (Lancaster). Verfahren zur Herstellung von Papier, Ledersimilierung oder Pasta-Ersatzmaterial. Man mischt Papierbrei mechanisch hergestellter Kollodium oder chemische Zellulose. K.

Französisches Patent Nr 450947. Société Boundy & Cie. Drehbare Form zur Herstellung von Perlen und anderen aus plastischen Massen herzustellenden Gegenständen. Die Vorrichtung besteht aus zwei sich tangential berührenden und sich in entgegengesetzten Sinne drehenden Zylindern. In deren Peripherie Aushöhlungen angebracht sind, die beim Drehen der Zylinder nach und nach einander gegenüber zu stehen kommen. K.

Französisches Patent Nr 16461 (Zusatz zum Patent Nr 432291). Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung neuer unentzündbarer und nicht brennbarer Zelluloidarten. Man verwendet Kombinationsprodukte der Phenole oder Alkoholderivate oder des Gemisches beider mit Chlorderivaten des Aethylens oder Azetylens oder anderen aliphatischen Chlorverbindungen und kocht diese stark. K.

Französisches Patent Nr 432306. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Substanz. Man erhitzt das Kondakowsche Polymerisat entspricht aus $\beta\gamma$-Dimethylerythren (Journal für praktische Chemie, Bd. 64, S. 109/110) auf 150—200° (im Autoklaven). K.

Französisches Patent Nr 16491 (Zusatz zum Patent Nr 448711). Henry Dreier. Verfahren zur Herstellung synthetischer Kautschuke und ihrer Zwischenprodukte. Die Polymerisation der Kautschukzwischenprodukte wird mit Hilfe von Kohlensäure in Gegenwart von Kautschukpolymerisationsmittels (Eiweiß, Cyanamid, Gemische) durchgeführt. K.

Französisches Patent Nr 151638. Peter Thomas. Verfahren und Vorrichtung zum Bilden von aus Kasein geformten Gegenständen. Man läßt alkalische Kaseinlösungen oder -emulsionen auf die Oberfläche einer Formaldehydlösung und Salzlösung in der Weise aufließen, daß man in die Fällungsflüssigkeit eine Anzahl von Rahmen entsprechend der Dicke der herzustellenden Gegenstände einsetzt und in diese die Kaseinlösungen einfließen läßt. Die Vorrichtung besteht aus einer Grundplatte, auf der eine Anzahl von Gefäßen in die Art angeordnet sind, daß sie alle gleichzeitig mit der Platte aus dem Fällbade herausgehoben werden können.

Französisches Patent Nr 16938 (Zusatz zum Patent Nr 441653). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Substanz. Man behandelt das Kondakowsche Produkt aus $\beta\gamma$-Dimethylerythren (Journal für praktische Chemie Bd 64, S. 109—110) mit gerbenden Mitteln (Tannin) oder natürlichem Kautschuk. K.

Französisches Patent Nr 450668. Kraus Thomas. Verfahren zur Herstellung gehärteter, verzierter Gegenstände aus Kasein. Man läßt in einem Formaldehyd und einem Erdalkalisalz bestehenden Fällbad gefärbte Alkalikaseinatlösungen einlaufen. K.

Französisches Patent Nr 450744. Léon Dorsner. Plastische unentzündbare Masse zur Herstellung von Kämmen u. dgl. Man mischt Gelatine mit einem Fettsäureester der Zellulose (Zelluloseacetat). K.

Französisches Patent Nr 16275 (Zusatz zum Patent Nr 116564). Nouvelles Vereinigten Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappy. Verfahren zur Herstellung einer elastischen, dauerhaften Farbe der isolierenden Stoffe. Man läßt bei Temperaturen bis 90° Seetang oder Süßwasseralge kochen läßt in dem Kessel die Eiweißstoffe durch Schwefelsäure oder schweflige Säure (dgl. Baryum- oder Kalziumhydrat an der aus den Eiweißstoffen abfiltrierten Lösung neutralisiert mit Kohlensäure und verdampft die wieder filtrierte Lösung mit Formaldehyd im Vakuum. K.

Oesterreichisches Patent Nr 59900. Dr Imre Ostromislensky und Direktion der Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen. Die Polymerisationsprodukte des Chlorvinyls oder Bromvinyls bzw. deren Homologen oder die Polymerisationsprodukte der Gemische dieser Stoffe werden der Einwirkung von Metallen oder Wasser oder alkoholischem Kali oder aromatischen Aminen ausgesetzt und wieder elektrolysiert in Lösung oder in irgend einer Flüssigkeit hoch erhitzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr 59726. Dr Imre Ostromislensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen. Auf Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffen der Divinylreihe in Lösung oder festem Zustande läßt man Metalle oder Metallgemische oder Amalgame in Gegenwart oder Abwesenheit von Kontaktstoffen einwirken, wobei der Prozeß bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur geführt und eventuell durch Sonnenlicht oder ultraviolette Strahlen oder dunkle elektrische Entladungen beschleunigt wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr 59728. Aldo Haas in Potsdam. Verfahren zur Herstellung für beliebige Verwendungszwecke dienende plastischer Massen. Asphalt oder Harze, Lösungsmittel wie Petroleum oder dgl. Kalk oder andere Oxyde, Schwefel oder Schwefelverbindungen werden mit gepulverten Nitrokarbid(?) oder dgl. zu einer homogenen Masse verkocht und dieser gegebenenfalls noch Oele, Teere, Farben, Füll- oder Härtungsmittel zugesetzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr 59738. Dr phil. Imre Ostromislensky und Direktion der Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk und kautschukähnlichen Massen. Isopren, seine Homologen oder Analogen werden in Lösung oder in festem Zustande der Wirkung von ultravioletten oder Kathoden- oder Röntgenstrahlen oder stillen elektrischen Entladungen mit oder ohne Zusatz von Kontaktstoffen ausgesetzt, wonach die unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoff — falls solcher vorhanden — in üblicher Weise von dem gebildeten Kautschuk entfernt wird. K.

Ungarisches Patent Nr 60466. Sigismund de Mafsanszky in Budapest (Ungarn). Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidglasersatzes. In einer konzentrierten wässerigen Lösung eines wasserlöslichen Silikats wird frisches Zelluloid so lange gekocht, bis sich die Lösung mit den löslichen Teilen des Zelluloids möglichst gesättigt hat, worauf die mechanisch weiter verarbeitete Masse mit einer alkoholischen Lösung von Kampfer behandelt wird. K.

Ungarisches Patent Nr 59954. James Hamilton in New York. Verfahren zur Herstellung von Folgeteilen aus lackartigen Substanzen. Eine lackartige Substanz wird geschmolzen, von den sie im geschmolzenen Zustande dickflüssig machenden Bestandteilen befreit. In einem Lösungsmittel gelöst, es ein Oel zugesetzt und die Lösung auf eine glatte Oberfläche ausgegossen. Hier erstarrt die Lösung zu einer dünnen Schicht. K.

Ungarisches Patent Nr 57953. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Bei der Polymerisation des Isoprens werden hierbei als indifferent geltende organische Substanzen (Eiweiß, Stärke, Harnstoff, Glyzerin usw.) zugesetzt und dadurch erhöht die Polymerisation bei niederer Temperatur ermöglicht. K.

Ungarisches Patent Nr 58166. Badische Anilin & Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur

Darstellung von ädestillierten Kautschuk. Bei der Polymerisation von Isopren werden nur sehr geringe Mengen saurer Substanzen als die Polymerisation hindernde Mittel zugesetzt, z. B. 0,002% Schwefelsäure auf die Menge des Isoprens. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51994. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Stoffes. Isopren wird der Einwirkung eines Alkali- oder Erdalkalimetalles ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 67920. Rudolf Friedrich Gauland in St. Gallen (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Sandgleitern für das Baugewerbe. Stroh wird mit einer Lösung von kieselsaurem Salz [illegible] gemacht, in als Bindemittel getränkt, zusammengefügt, zwischen Platten gelegt und unter ständigem Druck getrocknet. K.

Schweizerisches Patent Nr. 65421. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Stoffes. Das von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64 S. 109/110 beschriebene Polymerisationsprodukt aus βγ-Dimethylerythren wird mit einem alkalischen Mittel behandelt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstseide. Wie bekannt geht man in Deutschland immer mehr zum Viskose-Verfahren über, während das Nitrozellulose-(Kollodium-)Verfahren nicht mehr rentabel ist, was hauptsächlich mit den teuren Alkohol- und Aetherpreisen in Deutschland in Zusammenhang gebracht wird. Aber auch in Belgien, wo der letztere Faktor nicht sich so geltend macht, zeigt sich die geringere Konkurrenzfähigkeit des Chardonnet-Verfahrens. Die Fabrique de soie artificielle de Tubize hat zwar für 1913 noch 12½% Dividende verteilen können, ist aber jetzt auch im Begriffe sich für ein neues, und zwar für ein Viskose-Verfahren einzurichten. Mit ihr ist wieder eine der ältesten und bedeutendsten Chardonnet-Fabriken von dem teuren und umständlichen Nitrozellulose-Verfahren abgekommen und ist zu der billigeren und einfacheren Viskosefabrikation übergegangen. Auch die Chardonnet-Kunstseidefabrik in Besançon (Frankreich) soll in der Ausarbeitung eines neuen Verfahrens begriffen sein. F.

Technische Notizen.

Dr. H. Lebach, Bakelite und seine Verwendung. (Vortrag in der Birmingham and Midland Section der Society of Chemical Industry.) Bei der Verdichtung von Aldehyden, besonders Formaldehyd, mit Phenolen oder Kresolen entstehen neben destillierbaren Produkten, welche entweder der Klasse der Phenolalkohole oder derjenigen des Diphenylmethans angehören, Harze beziehungsweise harzartige Substanzen. Diese zerfallen in zwei Klassen. I. Verbindungen mit einem Verhältnis von 5 Molekülen Phenol zu 4 Molekülen Formaldehyd sind löslich und schmelzbar und eignen sich sehr gut als ein Schellackersatz in den Handel zu bringen (Blumer, De Laire, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer, Baekeland). Baekeland hat diese Körperklasse, welche mit den Sulfosäuren der polymerisierten Anhydride der Phenolalkohole in engem Zusammenhang steht, unter dem Namen „Novolak" zusammengefaßt. II. Zur anderen Klasse, welche am Lebach den Gegensatz zum „Resite" erhalten hat, gehören die unlöslichen und unschmelzbaren plastischen Substanzen, welche bei Anwendung eines Überschusses von Formaldehyd besonders unter der Einwirkung basischer Kondensationsmittel entstehen und die unter den Namen „Bakelite", „Resinit" und „Condensite" seit einiger Zeit im Handel sind. In ihren Anfangsstadien ähneln sie sehr den „Novolak"-Produkten und sind ebenso wie diese löslich und schmelzbar, enthalten also wahrscheinlich noch Hydroxylgruppen, daher ihre gemeinschaftliche Bezeichnung als „Resole". Beim Erhitzen aber gehen sie im Gegensatz zu „Novolak" über die Zwischenstufe des „Resitols" in die „Resite" über. Man muß also die zweite Klasse der harzähnlichen Stoffe in drei Unterabteilungen einteilen:

1. Resol (löslich und schmelzbar), beim Erhitzen übergehend in
2. Resitol (in der Wärme erweichend und in einigen Lösungsmitteln quellbar). Dieses verwandelt sich bei weiterem Erhitzen schließlich in
3. Resit (unlöslich und unschmelzbar von großer chemischer und mechanischer Widerstandsfähigkeit).

Auch Novolak kann in Resit übergeführt werden, jedoch nur auf chemischem Wege, nämlich durch Einführung einer Methylengruppe (Lebach, Baekeland, Aylsworth).

Die ersten Resite wurden von Blumer, Smith, Luft und Story dargestellt, jedoch hat sich keines der Verfahren für die Technik als brauchbar erwiesen. Einzig ein nach Story hergestellter Lack hat in der Messingindustrie Anwendung gefunden.

Dr. L. H. Baekeland und der Verfasser fanden im Jahre 1907 gleichzeitig und unabhängig die Kondensationsbedingung basischer Substanzen, welche ein besonders glattes und schnelles Arbeiten ermöglichen. Gleichzeitig wurden Pressungs- und Härtungsverfahren ausgearbeitet, welche eine weitere Verbesserung und Beschleunigung mit sich brachten. Bei den früheren Verfahren mußte mit Rücksicht auf die sich entwickelnden Dämpfe sowie auch Blasenbildung die Ueberführung der Resole in Resite bei einer unter 100° C liegenden Temperatur ausgeführt werden, was ein sehr zeitraubendes, langsames Arbeiten bedingte. Baekeland bringt die Resole in einen modifizierten Autoklaven, „Bakelisator" genannt, in welchem sie unter einem den jeweiligen Dampfdruck übersteigenden Ueberdruck erhitzt werden. Mit Hilfe dieser Methode kann die Erhärtungszeit durch Erhöhung der Temperatur wesentlich verkürzt werden, ohne daß Blasenbildung auftritt, denn der künstlich erzeugte Ueberdruck verhindert dies vollständig. Statt eines Bakelisators kann auch die Heißpresse verwandt werden, wobei Formung und Härtung gleichzeitig vor sich gehen. Am vorteilhaftesten ist eine kombinierte Methode, wobei die Gegenstände erst in der Presse geformt und oberflächlich gehärtet werden, während die endgültige Härtung ohne weiteren Druck im Bakelisator oder in einem Trockenofen vorgenommen wird. Für die Formung in der Presse werden die Resole mit Füllmitteln gemischt, besonders solchen faseriger Natur, wie Zellulose oder Asbest. Hierdurch wird das Produkt wesentlich verbessert und verbilligt. Die Resite und Bakelitmischungen sind bis gegen 300° C hitzebeständig, dann tritt Verkohlung ein.

Auch durch Zufügung von Säure kann die Erhärtung des Resols beschleunigt werden. Dies hat sich für die Herstellung von Zahnungskitten und für zahntechnische Arbeiten als brauchbar erwiesen.

Nach den Veröffentlichungen von Baekeland und Lebach sind dann noch die Verfahren von Pollak und Aylsworth bekannt geworden. Pollak kondensiert mit Hilfe geringer Säuremengen, wobei besonders dichte, glasige Produkte entstehen sollen. Aylsworth hat die Ueberführung von Novolak durch Einführung von Methylen in dessen molekularen ausgearbeitet. Er mischt Novolak mit Trioxymethylen oder Hexamethylentetramin und läßt die Reaktion bei Gegenwart von Füllstoffen in der Wärme vor sich gehen.

Bisher haben nur die von Baekeland und Lebach erfundenen Kunststoffe Bakelite und Resinit größere Verwendung gefunden. Sie werden zur Zeit von der Bakelite Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin, der Bakelite Company Limited in Cowley, England und der General Bakelite Company in New York vertrieben. Die Unterscheidung zwischen Bakelite und Resinit ist dabei nur noch willkürlich.

Zum richtigen Verständnis der Verwendungsmöglichkeiten der Resite ist es nötig, die Eigenschaften aus reinem Bakelite C, dem Resit des Autors, zu kennen. Bakelite C bildet in seiner reinsten Form eine fast farblose oder gelbliche Masse vom spez. Gewicht 1,25. Es ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität und daher ein erstklassiges Isoliermaterial. Gegen mechanische Einflüsse wie Druck, Reibung und Stoß ist es außerordentlich widerstandsfähig, besitzt dagegen in reinem Zustand nur eine verhältnismäßig geringe Biegsamkeit, die jedoch für die meisten Zwecke ausreicht. Von besonderem Wert ist seine große Hitzebeständigkeit und Feuersicherheit. Bakelite ist ferner beständig gegen den Einfluß von Feuchtigkeit, Dämpfen und gegen nahezu alle Chemikalien, wie konzentrierte Säure und Flußsäure, konzentrierte Salzsäure, kalte konzentrierte und kochende verdünnte Schwefelsäure; wird dagegen von heißer konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure und von Pyridin angegriffen. Die Alkalibeständigkeit ist verschieden und es gibt Varietäten von Bakelite, welche gegen warme Natronlauge beständig sind.

Die Eignung von Bakelite als Isoliermaterial geht aus folgenden Daten hervor:

Substanz	Durchschlagsspannung pro mm
Reinbakelit	33000 Volt
25% Bakelite, 75—50% Asbest	4500
25—50% Bakelite, 75—50% Holzmehl	7000—11000 Volt
Papier imprägniert mit Bakelit	55200 Volt pro ⅓ Zoll
Schellack	50400

Substanz	Spezifische Induktionskapazität
Glas (je nach Sorte)	4,05—[illegible]
Schellack	3,10—3,74
Harz	2,55
Porzellan	4,38—5,24
Hartgummi	2,[illegible]—3,15
Glimmer	[illegible]—5,66
Bakelite	5,[illegible]—5,80

Demnach übertrifft in Bezug auf spezifische Induktionskapazität Bakelite den Schellack und Hartgummi und steht auf gleicher Stufe mit Glimmer und den besten Glassorten.

Reines Bakelite C eignet sich infolge seines hervorragenden Lichtbrechungsvermögens besonders zu Schmuckwaren und wird zu Perlen, Schirm- und Stockgriffen, Zigarrenspitzen u. dgl. verarbeitet. Gegenüber natürlichem Bernstein ist es weniger zerbrechlich.

Für fast alle anderen Zwecke werden die Resitole oder festen Resole verwendet, von denen die flüssigen, die erste Kondensationsstufe bilden und durch weiteres Erhitzen in feste Resole übergehen.

Flüssige Resole haben desinfizierende Eigenschaften und werden aus diesem Grunde in der Ziegelindustrie zur Verdichtung von Schamotte verwendet (Perkiewicz-Verfahren). Man benutzt die

ferner zur Imprägnierung von Holz, Zelluloseäure usw. und verarbeitet die imprägnierten Massen in der Heißpresse zu Bremsrschalen und -griffen, Spulenträger für elektrische Zwecke, photographische Entwicklerschalen u. dergl. Außerdem werden Bogenlampen- und Automobilmagnetospulen damit imprägniert, welche dadurch ganz besonders harte und hitzebeständige Isolierung erhalten. Ein gleiches Verfahren wird für Motoren zur Verwendung von Eisenbahnwagen, welche starken Erschütterungen ausgesetzt sind, und solchen an Pumpen in chemischen Fabriken etc. zum Schutz gegen Feuchtigkeit verwendet.

Eine Paste aus flüssigem Bakelit und Sand oder Asbest eignet sich für säurefesten Anstrich. Aus Mischungen aus flüssigem Bakelit und Sedimentgut werden Schleifsteine hergestellt. Nachdem wird in allen genannten Fällen das Bakelit durch Erhitzen in Resit übergeführt werden.

Feste Bakelite werden vorzugsweise zur Herstellung gepreßter Gegenstände verwendet. Man stellt Isolatoren bis zu 1 qm Größe her, ferner Kabelendverschlüsse, Bürstenhalter für Dynamos, Stufenschalter, Ober- und Unterleitungsisolatoren, Ventilatorscheiben für Automobilmagneten, Verbindungen, Umkleidungen für Griffe und Henkel an Kochgefäßen, elektrische Bühnen, Grammophonplatten, Billardbälle und anderes mehr. Metall aller Art lassen sich während der Formung in die Bakelit-Preßstücke mit einpressen.

In den Fabriken auf dem Kontinent werden täglich bis zu 300 Gros Knöpfe aus Bakelit angefertigt.

Unter dem Namen „Bakelit-Firnis" sind Lösungen von festem Bakelit A in Spiritus im Handel und werden für viele Zwecke angewandt, darunter auch solche, welche sich nicht aus der Bezeichnung „Firnis" ableiten lassen. Man stellt mit ihm widerstandsfähige Metallacke her und wendet diese besonders für Messingteile, Teile und ähnliche Gegenstände an. Bakelit-Firnis wird ferner an Stelle von flüssigem Bakelit zu Imprägnierungen verwendet, besonders für Papier, aus dem die sogen. Mikartaplatten, Pertinaxscheiben und andere Isolationskörper für die Elektrotechnik hergestellt werden. Mit der Zeit dürfte Bakelit die natürlichen Harze ganz aus der Elektrotechnik verdrängen.

Bakelit-Firnis wird ferner zum Einkitten von Borsten in Pinsel und Bürsten benutzt, um diese gegen alle Lösungsmittel widerstandsfähig zu machen.

Ein Resinit-Firnis (Resinit-Emailmasse) wird zum Emaillieren von Glasflaschen gebraucht, welche bei der hohen Brenntemperatur die echten Emails leiden würden.

Dies sind gegenwärtig die Hauptanwendungen der Resite „Bakelite" und „Resinit", doch wird sich mit der Zeit sicher noch eine große Menge anderer Verwendungsmöglichkeiten finden.

Kunstseide-Glühkörper. Einem Aufsatze von Dr. W. Bruttmann in der Zeitschr. „Die chemische Industrie" entnehmen wir folgende Mitteilungen:

Die drahtartige aufgelöste Kunstseidenfaser geht beim Tränken mit den Nitratlösungen der seltenen Erden unter starkem Aufquellen eine physikalische Verbindung mit der Salzlösung ein und zeigt auch nach dem Trocknen ein weit größeres Volumen als vor der Tränkung auf; bei manchen Kunstseidearten wird dieses Quellen sogar dem bloßen Auge durch eine Maschenverengerung sichtbar. Veraschet man die getränkten Kunstseidenfaser, so wird sie durch das unter starkem Bilden entstehende Thoroxyd zersprengt und zerfällt; man ist daher ohne weiteres nicht imstande, nitrogetränkte Kunstseidekörper durch einfaches Veraschen in zusammenhängende Aschegerüste zu verwandeln. Plaissetty gelang es zuerst, durch Zersetzen der Nitrate auf der Faser mittels Ammoniak oder anderem Alkali brauchbare Kunstseidenglühkörper herzustellen; die Cerofirm-Gesellschaft begründete darauf ihre Fabrikation von Kunstseidekörpern.

Auf die Art des Niederschlags kommt es wesentlich an; pulverige Niederschläge gehen sofort von der Faser und manche gallertartigen fallen so langsam, daß die Leuchtsalze sich im Fällungsmittel lösen und dann erst zersetzt werden; auch in dem Falle bleibt natürlich nur wenig auf der Faser.

Neuerdings hat man gefunden, daß solche Niederschläge ebenfalls in der Faser haften, wenn man letztere vor dem Tränken mit Tonerdesalzlösung behandelt und dann leicht auswäscht. Die Faser scheint dabei eine gewisse Anätzung zu erfahren, obgleich man mittels des Mikroskopes nichts dergleichen erkennen kann. Tatsächlich haftet auf der so vorbereiteten Faser sogar der Oxalsäure-Niederschlag, der sich andernfalls fast restlos aus dem Gewebe herauswaschen lassen würde und das Verfahren wird in der Praxis unter Anwendung von Oxalsäure als Fällungsmittel angewendet.

Jedenfalls hat man heute brauchbare Kunstseideglühkörper von guter Beschaffenheit im großen darzustellen, hat jedoch immer noch mit den nachteiligen Eigenschaften der Kunstseide zu kämpfen. Chardonnet-Seide scheint sich für die Glühkörperfabrikation gar nicht zu eignen, auch die Kupfer-Zellulose weist manche Mängel auf. Am besten bewährt sich Viskose, die heute auch wohl allgemein für den genannten Zweck benutzt wird.

In Deutschland dürften etwa 2—3% der Gesamtproduktion an Glühkörpern aus Kunstseide bestehen und die Zahl der jährlich erzeugten Kunstseideglühkörper etwa 5 Millionen betragen; der Preis ist höher als der für Ramiekörper, dennoch kann man auf eine allmähliche Verdrängung des Ramieglühkörpers durch den Kunstseidekörper in absehbarer Zeit rechnen. Für Preßgas benutzt die Stadt Berlin fast ausschließlich Kunstseideglühkörper und hat sowohl bezüglich der Lichtstärke wie der Lebensdauer gute Erfahrungen gemacht. Der Kunstseidekörper erträgt seines dünnen Fadens halber einen höheren Cer-Zusatz als der Ramiekörper und hält daher seine Lichtstärke länger als dieser. Seine Geschmeidigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Einflüsse ist überraschend groß, und läßt auch während des Brennens nur wenig nach; diese Tatsache allein läßt erwarten, daß die ihm auf die Dauer wohl den ersten Platz sichern wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

5 c. R. 35 515. Vorrichtung zum Spannen von Strickfäden. — Badenia Metallwarenfabrik August Engelhardt G. m. b. H., Radebeul. — 15. X. 12.

12 o. St. 16 949. Verfahren zur Darstellung von Isopren; Zus. z. Pat. 257 640. — Dr. Hermann Staudinger, Karlsruhe i. Bad. — 16. VI. 11.

12 o. St. 17 287. Verfahren zur Darstellung von Isopren und Butadienhomologen. — Dr. Carl Engler, Karlsruhe i. B. u. Dr. Hermann Staudinger, Zürich. — 27. IV. 12.

22 a. R. 35 241. Verfahren zum Kitten von Flachmaterial mit Hilfe von Milchsäure enthaltenden Anzügen. — Dr. Oswald Silberrad, Buckhurst Hill. — 1. V. 12.

39 a. H. 55 755. Verfahren zur Herstellung von Fugenformen für Steinholzimitationen aus Zelluloid. — Deutsche Holzmarmor-Ges. Berlin, u. Dr. Sadolin & Zundm G. m. b. H., Berlin. — 21. X. 11.

22 h. K. 54 129. 54 129, 54 130. Verfahren zur Herstellung einer Lack-Schlauchmasse. — Walter Kasugle, Grubendilla i. Sa. — 27. II. 13.

22 b. J. 14 211. 15 312. Verfahren zur Herstellung von Zellulose in Form von Lösungen. — Internationale Zellulose-Ges. m. b. H. in Sydowsaue b. Stettin. — 4. I. 13.

22 i. P. 29 080. Verfahren zum Verkleben von Kautschukblättern. — A. Fidral in Genf und F. da Gonsaide in Brüssel. — 28. VI. 12.

39 a. Z. 17 505. Stanze zur Herstellung von zwei Kämmen aus einer Platte aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffe. — Erste Prager Zelluloidkammwarenfabrik Redder Low, Prag. — 21. XII. 11.

8 f a. O. 34 590. Anlage zum Entleeren von Lagerbehältern für feuergefährliche Flüssigkeiten. — Gottwig & Gelfand G. m. b. H., Bochum. — 24. V. 11.

4 h. Sch. 42 195. Plastische Wand- und Deckenbekleidung aus verfilzt darstellbarem Material. — Emil Koch in Zürich bei Basel (Schweiz). — 21. X. 12.

39 b. N. 13 964. Verfahren zur Herstellung eines elastischen, kautschukähnlichen Materials. — Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij, Amsterdam. — 21. XII. 11.

Erteilungen.

28 a. 262 072. Verfahren zur Herstellung von Lederersatz nach Patent 256 407, Zus. z. Pat. 256 407. — Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. — 22. III. 12.

74 b. 262 192. Verfahren zur Herstellung eines wasserunlöslichen Zelluloidzements aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Kasein bzw. einem Gemisch dieser Stoffe, Zus. z. Pat. 241 359. — L. L. Th. Ladbé, Levallois, Frankr. — 22. IX. 12. (21. IX. 11.)

74 b. 262 093. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. — Georges Raynaud, Paris. — 14. XII. 11.

74 c. 262 112. Verfahren zur Herstellung von Garnen, insbesondere Fadenartiger aus den dünnen Fasern wie Zellulose, Holzstoff, Papierstoff, Asbest und ähnlichen Stoffen. — Alfred Lehmann, Chemnitz. — 31. VIII. 11.

29 b. 262 285. Verfahren zur Herstellung von matten, glanzlosen Gebilden wie Kunstfäden, Kunstseide, Haare, Roßhaare usw. aus Zelluloselösungen. — Bruno Borrykowski, Charlottenburg. — 12. VII. 12.

Gebrauchsmuster.

39 a. 554 021. Dampfvulkanisierapparat. — Egon Ebann, Berlin. — 20. V. 13.

39 a. 558 022. Dampfkessel zum Vulkanisieren. — Egon Ebann, Berlin. — 20. V. 13.

31 l. 556 734. Schuhsohlen aus Vulkanfiber. — Hanseatische Vulkanfiber Gesellschaft m. b. H., Hamburg. — 24. V. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Niedermorschweiler i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Ing.-Chemiker M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pfirsee i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Post), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Juli 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 14

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ledertuch und Wachstuch

Von Ingenieur Gustav Durst, Konstanz.

Unter den vielen Kunstprodukten, die heute am Markte sind, nehmen Waren, die aus Geweben verschiedenster Art mit einem Lack- oder Firnisbelag bestehen, einen ganz hervorragenden Platz ein. Ich setze absichtlich diese allgemein gehaltene Definition an die Spitze, denn die Bezeichnung „Ledertuch" und „Wachstuch" sagt zu wenig. Ledertuch ist ein Spezialartikel der oben definierten Warenklasse und Wachstuch ist ein im gewöhnlichen Verkehr gebräuchlicher Sammelname, der an ein Material anklingt, das nie zur Ledertucherzeugung verwendet wurde. Die hierhergehörenden Waren kann man mit Recht als Kunststoffe bezeichnen, da sie vor allem als Lederersatz dienen sollen, doch haben sie sich, wie dies wohl bei den meisten Kunststoffen der Fall ist, ihren eigenen Verwendungszwecken angepaßt, und so Absatzgebiete gefunden, bei die echtes Leder gar nicht in Betracht kommt. Beispiele hierfür werden sich im folgenden mehrfach finden.

Die Zahl dieser Artikel ist eine außerordentlich große und soll eine Einteilung nach folgenden Grundsätzen erfolgen:

1. Nach der Art des zum Bestreichen verwendeten Gewebes. Es ist sofort klar, daß hierin ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal liegt. Waren, die auf Leinen-Bettisten erzeugt sind, müssen notwendig ganz andere Eigenschaften haben als Artikel auf grobem Baumwollgeweben, und ebenso müssen diese wieder von Artikeln auf Leinensegeln oder leichten Jutegeweben vollständig verschieden sein, wobei es natürlich wieder Berührungspunkte gibt, indem Artikel, die dem gleichen Zweck dienen sollen, z. B. auf dichtem Baumwollgewebe oder Leinenwaren, oder um ein anderes Beispiel zu nennen, auf Baumwollware oder Jutegewebe gearbeitet werden können.

2. Der zweite Hauptgesichtspunkt für die Einteilung liegt in der Ausarbeitung des Aufstriches und der hiermit meist in Zusammenhang stehenden Verzierung der Oberfläche durch Narben, Bedrucken, Bemalen, Lackieren usw. Es ist klar, daß sich hierdurch die Waren den verschiedenartigsten Zwecken anpassen lassen und daß hierdurch wesentliche Unterschiede entstehen.

3. Eine dritte, nicht immer wesentliche Unterscheidungsart liegt darin, ob das Rohgewebe auf beiden Seiten oder nur auf einer Seite bestrichen wird. Bei manchen Artikeln müssen beide Seiten der fertigen Ware nahezu gleich verwendbar, daher auch gleich ausgerüstet sein, bei anderen Artikeln ist wenigstens ein entsprechender Schutz der Rückseite und dadurch bedingte Ausarbeitung nötig, bei manchen Artikeln ist das Bestreichen der Rückseite nur eine handelsüblich verlangte Gewohnheit, daher kein eigentliches Unterscheidungsmerkmal.

Nachdem somit die Hauptunterscheidungen der erzeugten Artikel festgelegt sind, will ich nun auf eine nähere Beschreibung der einzelnen Artikel eingehen.

Als erster typischer Artikel sei das sogenannte Ledertuch herausgegriffen, das in mehreren Qualitäten im Handel vorkommt. Im wesentlichen ist es ein kräftiges Baumwollgewebe aus einfachen Garnen in Kett und Schuß, das durch mehrere Aufstriche nur auf der rechten Seite einen gleichmäßig deckenden Anstrich erhält, an den in Hinsicht auf Elastizität und Festigkeit sehr hohe Ansprüche gestellt werden. Die Beurteilung der Qualität ist hier wie auch bei den meisten anderen Erzeugnissen nur dem erfahrenen Fachmann möglich. Die Farbe des Anstrichs ist meist schwarz oder braun, doch kann auch jede andere Farbe erzeugt werden, ebenso ist es möglich, die Ware glänzend oder matt zu erzeugen, und sind auch alle diese Verschiedenheiten marktfähig und werden daher praktisch erzeugt. Um das Aussehen möglichst lederähnlich zu machen, wird die Ware schließlich mit einer Narbung versehen. Es wird also ein lederähnliches Produkt in jeder beliebigen Farbe, glänzend oder matt, erzeugt, das sehr gute Haltbarkeit besitzt (gute Qualitäten müssen sich schmelzgekantet nähen lassen) und infolge seines Firnisanstriches an der Oberfläche wasserfest und daher waschbar ist. Vom Kunstleder (siehe meinen Aufsatz in Kunststoffe 1910, Seite 101—104) unterscheidet sich das Ledertuch hinsichtlich des Aussehens im Glanz, der bei Glanzledertuchen mehr „lackiert" spiegel

artig ist, sowie hinsichtlich der Narbung, die beim Kunstleder unvergleichlich schöner und ausdrucksvoller ist, während bei Ledertuch, wenn die aufgetragene Schichte durch die Narbung nicht zerschnitten werden soll, die Narbung nur flach sein darf. Demgemäß ist bei Kunstleder der Phantasie ein großer Spielraum für die Wahl der Narbung gelassen, da die aufgetragene Schichte willig jeder auch ziemlich eindringlichen Formgebung folgt, während der geringen Formbarkeit des Ledertuches halber nur wenige kleine Narbungen gebräuchlich sind, die sich zu handelsüblichen Typen ausgebildet haben. (In gewisser Beziehung ist dies aus anderen Gründen auch beim Kunstleder der Fall, indem hauptsächlich getrachtet wird, die Narbung gewisser Naturledersorten zu imitieren, wie z. B. die Narben von Seehundleder, Schweinsleder, Krokodilleder usw. und entwickeln sich so allgemein gangbare Formen, doch gibt es hier außerdem eine ganze Reihe von Phantasie-Narben, die mit Narbungen von Naturleder oft gar nichts mehr gemein haben.)

Die verschiedenen Qualitäten **Ledertuch** unterscheiden sich sowohl durch verschiedene Qualitäten Rohgewebe als auch durch verschiedene Ausarbeitung, da die Erzielung widerstandsfähiger elastischer Schichten mit Mehrkosten verbunden ist, so daß wie so oft in der Industrie für mindere Qualitäten Verbilligungen eintreten müssen, welche die Qualität verschlechtern. **Extrastarke** Qualitäten, teils auf gerauhten Rohwaren gearbeitet, nennt man **Dunko**. Als Ersatz für schwarzes Lackleder wird eine angemalte hochglänzende Ware erzeugt, sogenannter **Moleskin**, der eventuell noch im Handel mit einem Strich auf der Rückseite verlangt wird. Eine spezielle Art Ledertuches wird für **Kinderwagenverdecke** erzeugt, es ist dies eine besonders weiche geschmeidige Qualität, die besonders in hellen Modefarben verlangt wird, zu dem Anstrich des Kinderwagens passend. Für diesen Artikel wird das Rohgewebe oft vorgefärbt (ähnlich wie in dem Aufsatz über Kunstleder beschrieben), so daß Vorderseite und Rückseite den gleichen Farbton zeigen. Schließlich sei noch eine ganz leichte Ware, sogenannter **Muslin** erwähnt, der gleichfalls genau wie Ledertuch ausgerüstet wird, jedoch können infolge der Schütterheit des Rohgewebes keine hohen Ansprüche an Haltbarkeit mehr gestellt werden.

Charakteristisch für alle Ledertuche ist, daß es durchwegs **einseitig bestrichene Baumwollgewebe** sind, meist mit lederähnlicher Narbung versehen, an ihre Haltbarkeit werden größere Ansprüche gestellt. Unmöglich ist es im Rahmen dieses Aufsatzes alle Anforderungen im Detail zu behandeln, die vom Konsum an jeden einzelnen Artikel gestellt werden und gibt es hier oft kleine Probleme, deren technische Lösung große Anforderungen an den Betriebsleiter stellen. Als ähnlicher im Handel befindlicher Artikel sei die **Buchbindeleinwand** erwähnt (s. „Kunststoffe" 1911 Seite 325), die jedoch absolut nicht wasserfest ist und findet daher eine Konkurrenz dieser einschlägigen Artikel nur für Buchbinderzwecke statt, wo die Wasserfestigkeit nicht erforderlich ist, wenngleich ein Bucheinband, der nicht jeden Tropfen als matten Fleck zeigt, viel nobler ist.

Ich gehe nun zur Besprechung der auf **Baumwollgewebe einseitig gestrichenen und bedruckten Waren** über. In den Fabrikaten schließen sich dieselben teils ganz den Ledertuchen an, indem teilweise ganz die gleichen Rohgewebe verwendet werden, und an die Haltbarkeit ziemlich hohe Ansprüche gestellt werden, dem **Verwendungszweck** nach ergibt sich jedoch eine große Mannigfaltigkeit von Artikeln.

Ich nenne zunächst **Schürzenstoffe**, besonders für Haushalt, Kinderschürzen usw., es ist dies ein weiches, geschmeidiges **Ledertuch**, meist in dunkelblauer Farbe, mit einfachen ein- oder mehrfarbigen Motiven bedruckt, an seine Haltbarkeit werden naturgemäß große Ansprüche gestellt.

Ein Spezialdruckartikel sind **Tischtücher** der verschiedensten Art und unterscheidet man hauptsächlich solche auf dunklem Grund, sogenannte **Gobelindecken** und solche auf hellem Grund, sogenannte **Damastdecken**. Die Muster für diese Artikel sind meist mehrfarbig, oft fünf- bis sechsfarbig, und müssen sich naturgemäß der Mode und den verschiedensten Stilarten anpassen. Nur in dem Format und dementsprechend in der Art der Zeichnung abweichend sind die Tischläufer, Tassendecken und ähnliche Artikel. Selbstverständlich muß sich auch bei diesen Artikeln der Preis und der Geschmack in Zeichnung und Farbe den verschiedensten Ansprüchen anpassen, so ist auch ein Artikel auf ganz leichtem Gewebe mit möglichst grellen Farben bedruckt als **Hausierer**decke gangbar. Selbstverständlich wechselt diesbezüglich der Geschmack von Land zu Land.

Ein weiterer Spezialartikel sind **Wandtapeten**, die besonders für Eisenbahnwaggons, leichte Holzbauten usw. sehr wichtig sind. Der Firnisstrich ist ziemlich vollständig luftdicht und ist daher die Wärmeisolierung derartiger Tapeten eine ganz ausgezeichnete, was für diese Zwecke sehr wichtig ist. Zur Fabrikation verwendet man meist sehr gute Gewebe, und ist auch die Ausarbeitung meist eine gute, da so sehr hohe Dauerhaftigkeit erzielt wird, bei der Verwendung ist die Ware vollständig gespannt und eigentlich nicht sehr beansprucht. Betreffend die Wahl der Muster gilt auch hier das ebengesagte.

Besonders nach Art der Rohware charakterisiert ist der Artikel **Bricchente**, die man je nach dem gewählten Dessin als Mosaik, Marmor oder Holzbricchente bezeichnet, charakteristisch für diesen Artikel ist, daß er nach dem Druck lackiert wird. Für die Mosaikbricchente werden Phantasielösungen gewählt, während Holz- oder Marmorbricchent das entsprechende Naturmaterial imitieren sollen. Das Rohgewebe ist auf der linken Seite gerauht, die rechte Seite ist glatt. Die Verwendung dieses Artikels ist bekanntlich hauptsächlich zum **Ueberspannen von Wänden, Tischen** usw. in Küchen, Badezimmern, Wirtschaften usw. Selbstverständlich werden diese Artikel noch einer ganzen Reihe **Spezialzwecken** angepaßt, so gibt es Schachbretter, Spielkarten usw. usw. aus bedrucktem Wachstuch. Die Artikel entsprechen besonders in **hygienischer Beziehung** durch ihre Sauberkeit allen Ansprüchen, da sie außerordentlich leicht zu reinigen sind und auch durch wiederholtes Waschen nicht leiden, vorausgesetzt, daß zum Waschen keine Alkalien (Soda usw.) verwendet werden.

Nach dieser Besprechung der einseitigen Druckartikel gehe ich zur Besprechung der **beiderseitig gestrichenen Wachstuchartikel** über. Um mit den hochwertigsten Waren zu beginnen, seien die **Thermalkabinettstoffe** genannt. Es sind dies gute Baumwollgewebe, die beiderseitig mit sehr guten elastischen Anstrichen versehen sind und zur Herstellung von Zimmerschwitzkabinen verwendet werden. Weitere Artikel, an die hohe Ansprüche gestellt werden können, sind die **Gürtelleder**, die besonders zu Zeiten, wo Glanzledergürtel zu Damenblusen Mode sind, gerne gekauft werden. Um nun zu minderen Qualitäten überzugehen, seien die **Marktstellenstoffe** genannt, die meist in schwarzer Farbe, glänzend, gepreßt etc. verlangt werden. Die billigsten Qua-

tstaren werden doppelseitig für Hutfutterstoffe, Zentimetermaße, Packkottone usw. verarbeitet, doch will ich mit Aufzählung aller Anpassungsarten, die dieser verwandlungsfähige Kunststoff eingegangen ist, nicht ermüden.

Eine besondere Abart der beidseitig gearbeiteten Waren sind transparente Artikel auf feinen Battistgeweben, die sogenannten Billroth-battiste, die als Verbandstoffe Verwendung finden; auch hier gibt es je nach Qualität des Rohgewebes und Aufstriches verschiedene Handelstypen. Besondere Abarten, die teils auf Seide und farbig gearbeitet werden, finden heute für Tornistermäntel Verwendung; dieselben zeichnen sich durch kleines Gewicht und Volumen (im zusammengepackten Zustand) aus und sind vollständig wasserdicht und durch ihre Leichtigkeit echt warm. Billrothbattistartige Artikel werden auch einseitig oder beidseitig lackiert erzeugt (Percelf, Toile gommé etc. genannt) und können infolge ihrer hohen Isolierfähigkeit für elektrotechnische Zwecke, sonst auch für medizinische Zwecke Verwendung finden.

Schwerere Baumwollgewebe und Leinengewebe beidseitig gestrichen werden meist weniger mit Rücksicht auf schönes Aeußere, sondern mit dem Hauptzwecke wasserdichte Gewebe zu erzielen, gearbeitet, und gehören diese Artikel daher sowohl der Fabrikation als auch der Verwendung nach in die Gruppe der wasserdichten Gewebe. Die Verwendung ist eine umfangreiche für wasserdichte Decken, Grubenanzüge, Seemannsanzüge usw. und demgemäß auch die Anzahl der Artikel, die immer durch Anpassung an besondere Ansprüche und gegebene Marktpreise entsteht, eine große.

Ich komme nun zur Besprechung der Artikel, die aus Jutegeweben erzeugt werden; naturgemäß sind dieselben viel gröber, da das Rohgewebe beträchtliche Ungleichmäßigkeiten zeigt. Auch hier gibt es einseitig und doppelseitig gestrichene Gewebe. Zu den einseitig gestrichenen Geweben, die sogar bedruckt werden, gehören die Wagenwiche, die zur Anfertigung billiger Sitze für Landwagen etc. dienen, und an die immerhin noch einige Anforderungen hinsichtlich Haltbarkeit gestellt werden können. Eine billigere Ware, ganz glatt, wird ähnlich wie Packkottone für Packenwecke, für wasserdichte Verpackungen etc. erzeugt. Unter den doppelseitig gestrichenen Jutegeweben seien vor allem die Linoleumimitationen genannt, sogenannte Perquetten, die analog wie Linoleum in den verschiedensten Dessins bedruckt werden und der Erzielung größerer Dauerhaftigkeit halber lackiert werden. Ein Inland arbeiten in der ganzen Erzeugung noch nicht möglich, der Artikel ist in der Qualität minder als echtes Linoleum, doch da er in der Herstellung entsprechend billiger ist, findet er seinen Markt.

Ein weiterer doppelseitiger Artikel auf Jute nutzt hauptsächlich die hierdurch erzielbare Wasser- und Luftdichtigkeit und findet als Wettertuch in den Gruben und Bergwerken Verwendung.

Das Bestreichen der Rückseite bei diesen Artikeln hat vor allem den Zweck, den Zutritt von Feuchtigkeit zum Gewebe von der Rückseite her abzuhalten, wodurch eine größere Dauerhaftigkeit erzielt wird.

Im vorstehenden ist nur eine kurze Uebersicht geboten, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht, doch wird aus derselben hervorgehen, wie mannigfache Verwendungsgebiete und Anpassungsformen dieses zuerst gewiß nur als Lederersatz gedachte Produkt gefunden hat — es hat sich hieraus eine bedeutende Industrie entwickelt, die wohl auch weiterhin neue Absatzgebiete und Verwendungszwecke suchen und schaffen wird.

Im folgenden will ich nun eine kurze Uebersicht über die Fabrikation selbst geben. Die Hauptrohmaterialien sind verschiedenartige Gewebe, Firnisse, Lacke, Erdfarben etc. Eine größere Fabrikanlage erzeugt sich die Firnisse und Lacke selbst, da es bei einem Bezuge von außen zweifellos viel schwerer ist, auftretende Fabrikationsschwierigkeiten zu beseitigen. Die Firnisse und Lacke müssen sich natürlich allen Spezialzwecken vollständig anpassen, also so hell, so elastisch oder so billig als möglich sein (billig ist, wie jeder Praktiker weiß, des öfteren eine technische Eigenschaft). Für die Herstellung ist natürlich lange Erfahrung, genaue Kenntnis der Eigenschaften der trocknenden Oele, der Sikkative usw. nötig. Die nächste Hauptabteilung ist die Farbmischerei zur Herstellung der nötigen Mischungen und endlich die letzte Hauptabteilung die Streicherei, die größtenteils maschinell, für manche Artikel auch noch mit Hand vorgenommen wird. Die erforderlichen Maschinen sind ähnlich denen, die in meinem Aufsatz über Kunstleder beschrieben sind, ebenso kommen auch ähnliche Kalander zum Glätten und Narben zur Verwendung.

Der ganze Fabrikationsgang hat eine gewisse Verwandtschaft mit dem Anstreichergewerbe oder mit der Oelmalerei (selbstverständlich vom technischen und nicht vom künstlerischen Standpunkt aus). Es ist immer der technische Endzweck, eine glatte, elastische, haltbare Farbschichte zu erzielen — und können die Maler von Bildern, die der Zeit keinen Widerstand leisten, von der Wachstuchfabrikation lernen, denn Wachstuch wird weit mehr in Anspruch genommen als das ruhig an der Wand hangende Ölbild. Es ist in allen Fällen ein mehrmaliger Anstrich nötig, um eine genügende Deckung zu erzielen, und ist es bisher nötig, genau zu erwägen, wie fett jeder Anstrich sein muß, welche Farben für die Untergründe am geeignetsten sind, um die größte Haltbarkeit des gesamten Anstriches zu erzielen. Dazu sind noch zahlreiche Ansprüche des Marktes an Griff, Schönheit der Narbung, Gleichmäßigkeit und Glanz der Oberfläche zu erfüllen, so daß es klar ersichtlich ist, daß hierin für jeden einzelnen Artikel umfassende Erfahrungen gehören. Ein Eingehen in Details der Fabrikation würde weit über den Rahmen dieses Artikels hinausgehen und eine Monographie dieser Fabrikationstechnik nötig machen, die ziemlich umfangreich ausfallen würde, da, wie oben erwähnt, eine Reihe anderer Fabrikationen wie Lack- und Firnisfabrikation in den Bearbeitung einzuschließen wären, dann die ganzen Spezialmaschinen; hiezu kommen für die Fabrikeinrichtung praktische Probleme des Feuerschutzes, der Benzineinlagerung, die nötige Laboratoriumskontrolle für die Rohmaterialien usw.

Anhangweise sei nur noch erwähnt, daß sich das Bedrucken des Wachstuches in seiner Technik dem Kattundruck anschließt; es gibt also sowohl Handdruck als auch Maschinendruck; der Maschinendruck kann genau wie beim Kattundruck mit beliebiger Farbenzahl in einer Druckoperation vorgenommen werden. Auch neuere Techniken der Druckindustrie, wie die Spritzmalerei, sind für die Wachstuchdruckerei gut geeignet und lassen sich hier mit sehr schöne Effekte erzielen; einzelne Betriebe lassen wohl auch mit Handmalerei Dekorationsgegenstände aus Wachstuch erzeugen.

Ich hoffe hiermit ein übersichtliches Bild der Weichgummifabrikation und ihrer Erzeugnisse gegeben zu haben, und muß wohl die große Zahl der Verwendungsmöglichkeiten, die sich dieser Kunststoff geschaffen hat, für jeden, der sich mit Kunststoffen beschäftigt, anregend wirken, da wohl viele andere Kunststoffe sich bei der Einführung in die Praxis gleichfalls Absatzgebiete suchen und finden, an die bei der Erfindung selbst nicht gedacht wurde.

Ueber Veredeln kunstseidener Gewebe.

Von Färbereileiter Otto Hampel

Im gleichen Maße wie in der Erzeugung der Kunstseide Fortschritte zu verzeichnen sind, welche diese in bezug auf Qualität haben, versucht die Webwarenerzeugung dieses Material zur Bildung moderner Gewebe zur Erzielung eigenartiger Effekte heranzuziehen. Es muß aber gerade für Verwendung der Kunstseide als einen erst in den letzten Jahren hervortretenden Rohstoff betont werden, daß nur äußerst geschickt zusammengestellte Dessinierungen, apparte, auf große Materialkenntnisse gestützte Musterungen Erfolge bringen. Der Glanz der Kunstseide ist im allgemeinen viel intensiver, metallischer als der von Naturseide, er wirkt aufdringlich und bei ständigem Gebrauch eines Kleidungsstückes muß dieses bald in den Augen seines Trägers ein. Naturseide wirkt in den besseren Qualitäten stets vornehm apart. Gerade in den letzten Neumusterungen begegnen wir in Blusen- und Kleiderstoffen in Wahrung der herrschenden Mode, sehr großzügig zusammengestellte Jaquards in Kunstseide, die Kunstseide ist in Verbindung mit Wolle resp. Baumwolle verwebt und bildet auf mattem Grund die Dessins in aparter Weise, der Glanz der Kunstseide belebt die Waren ohne aufdringlich zu werden. Selbst in Verarbeitung von Viskose ist es heute noch ausgeschlossen, Webwaren lediglich aus Kunstseide herzustellen. Erstens ist das Material zu sprode und zu wenig elastisch, um es in feineren Garnnummern verarbeiten zu können, und ferner ist die Kunstseide im nassen Zustand so wenig haltbar, daß es ausgeschlossen ist, durch Arbeiten einer Appretur den rein kunstseidenen Geweben diejenige Elastizität und Geschmeidigkeit zu geben, die wir notgedrungen von Waren für Bekleidungszwecke fordern müssen. Kunstseide wird daher für Kleiderstoffe vorwiegend mit Wolle, die billigeren Genre auch mit Halbwolle verarbeitet, während für Blusenstoffe, Westenstoffe, Dekorationsstoffe usw. Baumwollfäden in der Kette dem Stück Halt und Gefüge geben. Während in kunstseidenen Geweben der Schuß oder ein erheblicher Teil der Kette aus Kunstseide besteht, werden in allen Gebieten noch Waren erzeugt, die Kunstseide in einzelnen eingeschossenen oder gezwirnten Fäden als weiße oder bunte Effekte aufweisen. Der wichtigste Faktor, um in diesen Waren etwas recht Brauchbares zu erzielen, ist eine sachgemäße Ausrüstung, die entsprechende Behandlung in Färberei und Appretur. Die Kunstseide muß sich in Ansehen und Eigenschaften in die mitverarbeiteten Materialien einfügen, sie darf durch die verschiedensten technischen und chemischen Einflüsse weder in Struktur und Haltbarkeit noch Aussehen und Glanz leiden. Gerade in der Behandlung kunstseidener Waren haben sich einzelne Firmen ein Renommé gesichert, welches kaum überholt werden kann, die gute Ausrüstung dieser Waren sichert diesen Firmen auch in den anderen Betriebsabteilungen eine volle Beschäftigung, ein großer Vorteil in diesen kritischen Zeiten.

Für die Behandlung der kunstseidenen Waren unterscheidet man solche mit Wolle, ferner mit Baumwolle und Halbwolle. Für einen guten Ausfall muß als sehr wesentlich hervorgehoben werden, daß ein gutes und gleichmäßiges Kunstseidenmaterial verarbeitet wird, zum mindesten ist in einem Stück nur Kunstseide von ein und derselben Partie zu verwenden. Mißerfolge haben oft ihre Ursache im Nichtbefolgen dieser Vorschrift, jede Kunstseide zeigt in den verschiedensten Arbeiten der Ausrüstung andere Eigenschaften und anderes Verhalten. — Die Ausrüstung aller Webwaren gliedert sich in eine Vor- oder Naßappretur, das Färben und die Trockenappretur. Die Vorappretur bezweckt die Waren für die folgenden Arbeiten, das Färben etc. fähig zu machen, ferner erhält die Ware ihre Konstitution, ihre Lagerung in der Vorappretur. Alle diese Arbeiten geben der Ware etwas Dauerhaftes, hierbei entstehende Fehler, sei es, daß sie sich gleich äußern oder daß sie sich in einem späteren Zeitpunkt Geltung verschaffen, sind nicht mehr oder nur unvollständig zu verbessern.

Wolle Kunstseidewaren wird nach denselben Grundsätzen, wie die reinwollene Ware die Vorappretur passieren. Es gilt lediglich zu beobachten, daß die Kunstseide im nassen Zustande wenig haltbar und elastisch ist, infolgedessen darf die Ware unter keinen Umständen in großer Spannung Arbeitsmaschinen durchlaufen, die Kunstseide würde überall zerplatzen, ferner ist jede Reibung im nassen Zustande gefährlich, die Kunstseide wird verschabt. Heiße Laugen, längeres Behandeln in heißen Bädern nehmen der Kunstseide den Glanz, das Material wird hiltern und tot. Beim Sengen der Waren ist zu beobachten, daß die Kunstseide sehr leicht entzündbar ist, die fertig gesengte Ware ist sofort in weitere Bearbeitung zu geben, ein längeres Liegenlassen gesengter Ware an zugigen Stellen hat schon oft zur Selbstentzündung geführt. Das Fixieren der Waren beschränkt sich entsprechend der mehr oder weniger straffen Bindung, auf ein Einbrennen auf dem Brennbock, auf eine Behandlung in warmen bis heißen Wasserbädern, wobei die Waren schön glatt auf Wellen gewickelt sind und ebenso durch die Bäder laufen, oder auf eine Behandlung auf der Creppmaschine bei geringer Spannung und beschränktem Druck. Die Eigenart der Ware muß auf alle Fälle erreicht werden, und es ist lediglich Erfahrungssache, welcher Methode bei jeder Warengattung der Vorzug zu geben ist. Das Waschen erfolgt in fetten Soda-Seifenbädern bei nicht zu hohen Temperaturen. Die Mitverwendung eines neuzeitlichen Waschmittels (wie Hexoran) leistet gute Dienste und beschleunigt den Waschprozeß. Je nach den Farben, in denen die Ware später gefärbt wird, sind auch die Flecken von der Weberei usw. in der Wäscherei zu entfernen. Die kunstseidene Ware ist nur ganz besonders geübten Arbeitern anzuvertrauen. Flecken werden mit Benzin, Aether, Brumol, Seife etc. durch Klopfen und ganz gelindes Reiben entfernt. Ein ungeschicktes Reiben und Klopfen läßt mit den Flecken auch die Kunstseide verschwinden. Nach dem Waschen müssen alle glatten Waren und solche, deren Oberfläche möglichst glatt erscheinen soll, gedämpft werden, die Waren werden mit gelinder Spannung Leiste auf Leiste auf den Dampfzylinder gewickelt und auf dem hlops durchgedämpft. Nach dem Erkalten ist die Ware fertig für die Farbe.

Die modernen Bloomstoffe, Frisé und Frotté werden nicht gedämpft.

Bevor ich auf das eigentliche Färben komme, will ich einige Angaben über das **Bleichen** der Woll-Kunstseidenwaren machen. Gerade in crème Wollstoffen mit Kunstseidekanten und Streifen liegen für Ballkleider ständig größere Aufträge vor. Da die Kunstseide bereits im gebleichten Zustande verarbeitet wird, so gilt es in erster Linie durch die Bleichmittel die Wolle recht hell zu bringen, ohne dabei der Kunstseide in Aussehen und Haltbarkeit zu schaden. Wesentlich für Erzielung eines recht duftigen Stoffes ist es, von Hause aus auch in der Wolle ein recht weißes Material zu verwenden. Ferner wird man, da durch Behandlung in heißen Bädern und Laugen die Wolle gelblich grau wird, solche tunlichst vermeiden. Auch kann diese Ware nicht gedämpft werden, die Ware wird dadurch gelblich und wird diesen Farbton noch durch das Dämpfen derartig fixiert, daß kein schönes Crème mehr zu bringen ist. Gebleicht wird heute vorwiegend mit Natrium- und Wasserstoffsuperoxyd, desgleichen werden aber noch überall Versuche mit den Perboraten gemacht. Zum Bleichen bedient man sich einer viereckigen hölzernen Barke mit Haspel zum Einlassen und Herausnehmen der Waren. Die Barke wird entsprechend dem zu bleichenden Warenquantum mit 1 Teil Wasserstoffsuperoxyd und 3 Teilen Wasser bestellt. Vor Ingebrauchnahme wird das Bad auf 50° C. erwärmt und mit Wasserglas schwach alkalisch gemacht. Die Waren werden sofort hineingegeben, einigemal eingehaspelt und dann mit Stöcken heruntergedrückt, so daß alles vollständig von Flotte bedeckt ist. Vorsichtshalber wird man noch mit einem durchlöcherten Deckel (sog. Fehlboden) zudecken, denn es besteht die Möglichkeit, daß der freiwerdende Sauerstoff die Ware wieder hochtreibt, es kommen Teile über die Flotte zu liegen und es entstehen gelbe Wolken, Stellen, die nicht mitbleichen. Die Ware wird ca. 12 Stunden den Einwirkungen der Bleichflüssigkeit ausgesetzt, entweder von Früh bis Abend oder aber über Nacht. Nach beendetem Bleichen wird herausgenommen, abgequetscht (dabei die ablaufende Bleichflüssigkeit auffangen), gespült, schwach abgesäuert und wieder gespült. Das Bleichbad wird nach entsprechender Auffrischung weiter benutzt. Die Bleichwirkung bei Verwendung von Natriumsuperoxyd ist die gleiche, nur ist es bedeutend ergiebiger, die Bestellung des Bleichbades damit ist etwas schwieriger, man halte sich streng an die Vorschriften der Hersteller, um so auch Mißerfolge zu vermeiden. Die fertiggebleichte Ware wird entsprechend der Vorlage nachgebläut und zwar mit Ultramarin oder einem schwefelechten Violett. Zur Erzielung von Porzellanweiß muß nach dem Bläuen noch geschwefelt werden. Die Waren werden in geschlossenen Räumen der Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure, wie sie bei Verbrennung des Stangenschwefels an der Luft entsteht, ausgesetzt. Die Sache wurde früher ziemlich primitiv gehandhabt, die Gunst der Zeit hat auch hierfür rationelle, kontinuierlich arbeitende Anlagen geschaffen. Die geschwefelte Ware wird nach Verlassen der Schwefelkammer in reinem Wasser gründlich gespült. Der stechende Geruch nach schwefliger Säure verliert sich erst nach weiterer Bearbeitung. Waren für helle zarte Farben (rosa, flieder etc.) müssen, um sie recht duftig herstellen zu können, ev. gebleicht werden. Rationell wird man für Farbwaren die schon gebrauchten Bleichbäder nach einer Auffrischung vollständig erschöpfen. Die Waren werden nach dem Spülen und Absäuern gleich in der verlangten Nüance überfärbt.

Das **Färben** dieser Waren gliedert sich im allgemeinen so ein **Vorfärben der Wolle** und folgendes **Ueberfärben der Kunstseide**, vorausgesetzt die Kunstseide soll nicht weiß bleiben, was lediglich für Waren gilt, wo sie nur in einzelnen Fäden als Effekt eingeschweift ist. Es ist in der Fachpresse wiederholt erörtert worden, diese Waren gleich direkt zu färben. Schwarz und einzelne zarte Ballfarben, die schnell musterkonform zu bringen sind, können in dieser Weise hergestellt werden. Bei allen anderen Tönen, was Schönheit der Ware, also Qualität und Schönheit der Farben anbetrifft, empfehle ich ein Vorfärben der Wolle und im separaten Bade die Kunstseide nachgefärbt. Bei einiger Erfahrung arbeitet man in keiner Weise teurer als beim direkten Färben. Die Kunstseide entwickelt beim Färben die gleichen Eigenschaften als wie Baumwolle, nur nimmt sie im allgemeinen viel leichter Farbstoff auf als diese. Die verschiedensten Gattungen von Kunstseide zeigen gegenüber den verschiedenen Farbstoffgruppen ein anderes Verhalten. Den vielen Zufällen wie noch vor einigen Jahren ist man beim Färben dieser Warengattungen nicht mehr ausgesetzt. Nach vielen Versuchen der verschiedensten Fabriken kann man als brauchbarstes Material für Kunstseide nur **Viskose** ansprechen, und diese wird auch allgemein verarbeitet. Die Färberei geht daher dem erfahrenen Fachmann ziemlich glatt von statten. Zu beobachten sind auch für den Färber genau wie beim Waschen festgelegt, Vermeiden jeder Spannung und Reibung und besonders jedes Strapazieren der Ware. Der Färbeprozeß muß in kürzester Zeit erledigt werden. Als Färbemaschine kommt für die Wolle die gew. Stückfärbekufe in Frage. Die Ware wird zur Schonung der Kunstseide, besonders bei größeren Flächenmusterungen mit der rechten Seite nach innen zum Schlauch genäht. Ich erwähne aber, daß bei kunstseidenem Schuß das Lösen der Naht ganz sorgfältig erfolgen muß, ev. färbt man diese Ware in der Breite, um Defekte zu vermeiden. Statt der für Wolle üblichen Schwefelsäure wird man mit Glaubersalz und Ameisensäure arbeiten. Es wird mit den besseren Säurefarbstoffen bei Kochtemperatur gefärbt, jedoch wird man auf Grund eigener Erfahrung die Wolle heller halten als in der Vorlage, da durch das Nachfärben der Kunstseide diese gleichfalls etwas Farbstoff aufnimmt. Von den Säurefarbstoffen haben sich bewährt in hellen Pastellfarben: Cyanol FF, Rhodamin, Chinolingelb, Echtsäuregelb, Orange II, für Mode und Mischtöne das Kombination Alizarincyanol, Brillantlanafuchsin, Echtsäuregelb (Cassella & Co.), dazu für Braun Oliv Orange II und Cyanolgrün, für Marineblau, Echtmarineblau. Schwarz wird im schwachsauren Bade (essigsaures Ammoniak und Glaubersalz) in schöner Nüance mit Alphanolschwarz und Diaminechtschwarz XN, abgetönt mit Diamingrün hergestellt. Eingehen bei ca. 70° C., Antreiben zum Kochen und schwach kochend nach einer Stunde die Färbung beenden. Die Bäder ziehen nicht aus und werden nach entsprechender Auffrischung weiter benutzt. Die div. Hilfsmittel, ohne Dampf laufen lassen, Ueberstreuen der Kunstseide etc. ermöglichen es dem Färber, den div. Erscheinungen der Praxis entgegenzutreten. Nach dem Färben wird gründlich gespült. Bei den Couleuren wird die Kunstseide entweder auf einer Handbarke in einer kurzen Flotte, oder aber auf dem Jigger mit abgestellter Spannung nachgefärbt. Für dieses **Nachdecken** kommen vorwiegend die Diaminfarbstoffe in Frage, nur ganz vereinzelt wird bei besonders lebhaften Tönen noch mit basischen Farbstoffen übersetzt. Färbetemperatur ist höchstens 30° C. Bestellt wird das Färbebad mit Glaubersalz und einem schwach wirkenden Alkali, z. B. phosphorsaurem Natron, Borax oder einer Spur Soda. Ein Zusatz eines Färbeöl Monopolöl, Irisseife beeinflußt den Glanz der Kunstseide sehr günstig. In den Stellen,

wo die Kunstseide lediglich als Effekt verwendet ist, wird man sie nur im Tone der Wolle halten, dabei aber heller, damit sie sich recht günstig vom Grund abhebt. Ein Stück, wo die Kunstseide dunkler als der Wollgrund ist, sieht unschön aus. Ware mit sehr viel Kunstseide in großen Musterungen wird möglichst fasergleich gefärbt, aber keinesfalls dunkler als der Grund. Zum Nachdecken der Kunstseide wählt man unter den Diaminfarbstoffen alle diejenigen, die fast nur auf Kunstseide gehen, z. B. Diaminechtgelb, -orange, -rosa BD, -rot, -reinblau FF, -braun 3 BO, M, -blau FFP, Heliotrop, schwarz BH, UV u. a. Nach dem Färben wird gut nachgewaschen, die Ware entweder geschleudert oder abgedrückt und zur Appretur gegeben. Besonders die dunkeln Töne sollen auf keinen Fall im nassen Zustande längere Zeit liegen, es entstehen nur schwer entfernbare angetrocknete Stellen, bronzierte Leisten.

Die Nachappretur gibt der Ware durch Scheren, Dekatieren, Pressen die verlangte, glatte Oberfläche. Der Griff, die Qualität wird scheinbar erhöht durch Imprägnieren mit Leimlösungen, die mit etwas Glyzerin versetzt sind, damit der Glanz der Kunstseide erhalten bleibt. Das Trocknen der Waren soll bei nicht zu hohen Temperaturen erfolgen, die Ware erhält leicht in dunkleren Farben und Schwarz ein graues, totes Aussehen.

Ebenso wichtig wie Wolle mit Kunstseide ist Baumwolle mit Kunstseide anzusprechen. Wir begegnen den duftigen Tüll und Voilegeweben mit Kunstseidenverzierungen neben schwersten Westenstoffen. Die Behandlung dieser Waren ist vollständig verschieden von der detaillierten Woll-Kunstseidenware. Alle Baumwollware wird durch Sengen auf der Platine oder Gassenge von den hervorstehenden Fasern befreit. Dünne Waren wie Voile, Batiste in dunklen Farben werden jetzt vielfach gleich gefärbt, sonst aber und vor allem dichte Gewebe sowie alle hellfarbigen Waren muß gründlich gereinigt werden. Es wird mit Diastafor entschlichtet: die Ware passiert ein warmes mit Diastafor bestelltes Bad und bleibt ohne zu spülen während einiger Stunden liegen, am besten über Nacht. Am nächsten Tag wird in reinem Wasser gründlich durchgespült und mit Soda, Harzseife und ev. mit wenig Natronlauge ausgekocht. Dieses Auskochen erfolgt am besten auf den jiggerähnlichen Breitwaschmaschinen, die Kunstseide gerade wird auf dieser am meisten geschont. Nach dem Auskochen wird gespült und der Eigenart der Ware entsprechend geschleudert oder abgedrückt. Dunkelfarbige Ware wird nun entweder zum Färben gegeben oder aber gedämpft, verschiedene Artikel auch wohl auf Walzen gerollt. Hellfarbige Ware wird gebleicht; das Bleichen dieser Waren kann nicht mit denjenigen durchgreifenden Maßnahmen wie bei Baumwolle erfolgen, man muß langsam und vorsichtig zum Ziel kommen. Gebleicht wird wie bei Baumwolle mit Chlorkalk und Chlornatronlösungen. Großbetriebe bleichen auch mit elektrolytischem Chlor. Man verwendet nur Chlorlösungen von 1° Bé bei kalter Temperatur und wird die Einwirkung des Chlor keinesfalls länger als 3—4 Stunden andauern lassen, bis der gewünschte Bleicheffekt erzielt ist. Vollbleiche bei diesen Waren wird auch vielfach erzielt durch ein Nachbleichen der gechlorten Ware mit Superoxyden. Die gechlorte Ware wird in reinem Wasser gründlich gespült und dann mit Salzsäure abgesäuert und wieder gespült. Entweder wird nun nochmals gebleicht, sei es auf ein schwächeres Chlorbad oder mit Superoxyd, oder aber es wird mit einem Anilinblau wie Bläulin enthaltendem Wasser kurze Zeit behandelt, wieder gespült und entsprechend der Vorlage gebläut resp. zum Färben gegeben. Die Weißware gelangt fertig gebleicht in die Appretur.

Das Färben dieser Waren erfolgt nach den gleichen Grundsätzen wie bei Baumwolle. Zur Erzielung einer schönen Wirkung ist die Kunstseide möglichst heller zu halten, keinesfalls dunkler als der Baumwollfond. Dies ist gerade die Schwierigkeit, da die Kunstseide, besonders bei dunklen Tönen, eine viel größere Affinität für Baumwollfarbstoffe hat. Es ist also stets damit zu rechnen, daß man das Gegenteil des Verlangten erzielt. Maßnahmen, die ein zu starkes Aufziehen der Farbstoffe auf die Kunstseide verhindern sollen, sind: Eingehen und Färben bei niederen Temperaturen, Hinzusetzen der Salzmengen, Verwenden längerer Flotten und Zugeben des Farbstoffes portionsweise. Cassella & Co. empfehlen eine Behandlung der dunkelfarbigen Waren mit 10—15% Tannin in heißem Wasser während einiger Stunden. Es wird ohne zu spülen auf ein zweites lauwarmes Wasser hantiert, das ⅔ der verwendeten Tanninmenge Zinnsalz enthält. Die Ware wird eine halbe Stunde hantiert und gespült. Zinnsalz wird in etwas Salzsäure gelöst. Dieses Vorbehandeln kann man gleich in größeren Quantitäten vornehmen. Das Färben dieser Waren z. B. in Marineblau verschiedener Nuancen ist kommen darauf noch zu sprechen. Als Färbemaschine kommt nur der Jigger in Frage; Voiles, dünne leichte Waren werden in großen Posten auch wohl auf der Kufe gefärbt. Hellere Farben können bei Temperaturen bis zu 60° C gefärbt werden. Die Salzmenge wird reduziert, bei ganz zarten Tönen auch wohl ganz weggelassen und bis zu 1½% Soda zugegeben. Von Vorteil für die Kunstseide bleibt ein Zusatz eines Farbenöls (Monopolöl, Universalöl etc.), der benötigte Farbstoff wird portionsweise auf mehreren Enden zugegeben. Bei dunkleren Farben wird die Temperatur reduziert werden, man kann viele Artikel nur in lauwarmen Bädern färben; die Bäder ziehen infolgedessen bei weitem nicht aus. Besonders bei Dunkelmarine und Schwarz wird das Färben nur rentabel, wenn die Bäder ständig weiter benutzt werden.

Ist die Ware wie oben detailliert vorbehandelt, dann gestaltet sich das Arbeiten insofern günstiger, als man bei höheren Temperaturen arbeiten kann, die Bäder ziehen besser aus, die Färbungen kommen schneller und reiben bei weitem nicht so sehr ab. Zu allem hat man günstigere Resultate zu verzeichnen als bei nicht vorbehandelter Ware. Gefärbt wird im allgemeinen nur mit substantiven Farbstoffen, für echtere Färbungen werden diese durch entsprechendes Nachbehandeln erreicht. Schwarz wird [illegible] echt auch mit Immedialschwarz gefärbt. Von geeigneten [illegible] in bezug auf Egalität weitgehend genügenden Farbstoffen kann ich nennen: Diaminnitrogelb A, -echtorange E, Thioflavin, rosa, scharlach 4 BFF, -rot B, brillantviolett 2 R B, violett FFRU, heliotrop, echtblau BN, reinblau FF, blau 2 B, schwarz BH, HV, -echtbraun R G u. a. Die genannten Farbstoffe genügen zur Erzielung sämtlicher Töne. Besonders lebhafte Ausfärbungen werden mit frischem, kaltem Wasser durch Uebersetzen mit basischen Farbstoffen gebracht. Z. B. färbe ich Marineblau mit vorbehandelter Ware mit Diaminechtblau BN, Diaminschwarz BH, an etwas Diaminreinblau gespült und nach Bedarf etwas nuanciert mit Neumethylenblau. Das Uebersetzen soll nur in beschränktem Maße erfolgen, es geht sonst auf Kosten der Reibechtheit. Ein schönes Schwarz auf diesen Waren ist immer eine gewisse Spezialität. Ein schönes blumiges Schwarz von sehr gutem allgemeinem Echtheiten resultiert durch Vorfärben mit Diaminschwarz DN, Diazotieren und Entwickeln mit Diamin CS. Für dunkle Färbungen ist Paradiaminschwarz FFB geeignet. Schwarz wird mit Vorteil nach dem Färben und Spülen

durch ein lauwarmes Wasser, dem etwas Seife zugegeben ist, genommen. Die Nuance kann bei dieser Gelegenheit durch eine kleine Menge basischer Farbstoffe verbessert werden. Nach dem Färben wird die Ware sofort auf eine Rahmenmaschine bei nicht zu großer Hitze getrocknet. Es ist zu beachten, daß die Ware langsam, aber gleichmäßig trocknet, damit bei dunklen Farben keine bronzige Kunstseide entsteht. Die Fertigstellung der einzelnen Warengattungen hat in bezug auf die spätere Verwendung die verschiedensten Methoden. Vor allem werden die Waren geschoren, appretiert und kalandert.

Die verschiedensten Wollwaren mit Kunstseide werden in billigeren Aufmachungen als Halbwolle mit Kunstseide erzeugt. Die Veredlung dieser Waren zeigt uns in der Vorappretur dasselbe Bild als wie bei den gleichen Gattungen in Reinwolle. Das Färben verbindet die Behandlung der Wollwaren mit derjenigen baumwollener. Es wird also zuerst die Wolle vorgefärbt und dann die Baumwolle mit der Kunstseide überfärbt, wie es bereits erläutert ist. Die Sache ist allerdings nicht so einfach, wie es geschrieben ist. Von einem guten Stück ist zu verlangen, daß die Baumwolle dunkler als die Wolle, während die Kunstseide möglichst heller bleiben soll, um recht schön zur Geltung zu kommen. Ich will gleich bemerken und die vielen Möglichkeiten, denen der Praktiker sich jeden Tag aussetzt, damit skizzieren, daß für diese Waren eine sehr große Erfahrung und Routine gehört. Man sieht sehr oft Waren, die schlecht nach Muster gefärbt sind, dabei ist die Kunstseide recht dunkel und tot, Wolle und Baumwolle sind auch nicht überein.

Es ist in großen Umrissen ein Bild, in welcher Weise heute Möglichkeiten geboten sind, die Kunstseide in Wollwaren zu verwenden und inwieweit heute die Einrichtungen genügen, diese Waren zu veredeln und marktfähig zu machen. Es liegen in diesen Waren erst einige Jahre Praxis hinter uns, die Fortschritte in der Kunstseidenerzeugung und die Veredlungsindustrie gleichen Stand halten.

Die in Deutschland patentierten Vorrichtungen zum Imprägnieren des Holzes mit Konservierungsmitteln und Farbstofflösungen.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen.

(Mit 8 Abbildungen.) (Schluß.)

Um das lästige Ein- und Abschrauben der Rohrleitungen vor Deckel zu vermeiden, ist das ganze Rohrwerk des Verteilungsbehälters (für die Flüssigkeit) mit dem Deckel zusammen beweglich eingerichtet. Zu diesem Zwecke ist eine Büchse am unteren Teile des Deckelscharniers und eine ebensolche am Boden befestigt. Beide Büchsen sind durch ein Rohr verbunden, das in ihnen durch Stopfbüchsen abgedichtet ist. Die zweitgenannte Büchse steht mit der Druckleitung in Verbindung, während die Zuleitungsrohre für die Verteilungsbehälter an die erste Büchse angeschlossen sind. Diese Vorrichtung liegt genau unter dem Mittelpunkt des Deckelscharniers, so daß der Deckel auf- und zugeklappt werden kann, ohne dadurch die Flüssigkeitszirkulation zu hindern.

Jeden Teil eines Holzpfahles, sofern derselbe von hinlänglich weichem Holze ist und dem Eindringen der Imprägnierflüssigkeit senkrecht zur Faser nicht zu großen Widerstand entgegensetzt, kann man mit Hilfe der durch das Patent Nr. 159631 (Etienne Valès und Louis Victor Bastien in Bordeaux) geschützten Vorrichtung imprägnieren.

Fig. 6.

Diese Vorrichtung besteht (vgl. Fig. 6) aus einem cylindrischen Behälter a, der von der einen Seite durch einen entfernbaren Deckel x verschlossen wird, falls nur der Fuß des Pfahles imprägniert werden soll, und von der anderen Seite durch den Preßkörper v begrenzt ist. Letzterer besteht aus dem Ringe c mit einem dem Pfahle sich anpassenden inneren Durchmesser, der sich gegen eine Ausspannung d des Zylinders a anlegt, einer Flechtschnur e, die um den Pfahl herumgelegt und durch ein mittels einer Spannschraube gespanntes Seil f angezogen wird und einem durch Gelenkschrauben n anzuziehenden Schaberring m. Der zweigliedrige durch Bolzen o verbundene, zum Festhalten des Pfahles dienende Ring t wird von den Gelenkschrauben s getragen.

Nach Entfernung des Deckels kann auch irgend ein anderer Teil des Pfahles imprägniert werden, wobei dann der Deckel ebenfalls durch einen Preßkörper (punktiert gezeichnet) ersetzt wird.

Nach Einbringen des einen Endes des Holzpfahles in den Behälter a wird er abgedichtet durch Straffspannen des Seiles und Anziehen des Ringes m. Mit a steht ein Vakuumbehälter durch Rohr y und Drainagehahn z in Verbindung. Nach Oeffnen eines Hahns, der mit dem Kreosotbehälter in Verbindung steht, dringt das Kreosot in a ein. Nach Füllung und Abschluß der Hähne wird a durch Rohr q mit einem Druckgefäß in Verbindung gebracht und alsdann während der Imprägnierung unter Druck gehalten. Es stellte sich heraus, daß bei der Einzelimprägnierung von Schwellen eine genaue Kontrolle über die von dem Holze aufgenommene Menge Kreosot erforderlich ist, damit die Konservierung (mit dem Kreosot) bei allen den einzelnen Schwellen mit der gleichen Menge an Imprägnierflüssigkeit verbrauche und Produkte erhalten würden, die alle ungefähr die gleiche Lebensdauer aufweisen. Die zuletzt genannten Erfinder konstruierten nun eine Kontrollvorrichtung für die Anlagen zur Einzelimprägnierung, die selbsttätig arbeitet und die Benutzung der Einrichtungen zur Einzelimprägnierung erläutert (D. R. Patent Nr. 160209).

Zu diesem Zwecke wurden auf einem mit dem einzelnen Imprägnierzylinder in Verbindung stehenden Flüssigkeitsstandzeiger drei Skalen angebracht, deren erste mittels eines Schwimmers das Volumen des von der Schwelle nicht ausgefüllten Imprägnierzylinderraumes, die zweite Skala die für die einzelnen Angaben der ersten Skala bezeichneten von der Schwelle zu absorbierenden Mengen des Imprägniermittels und die dritte Skala den Punkt angibt, auf den der Schwimmer sich einstellen muß, wenn die Schwelle die notwendige Menge an Kreosot aufgenommen hat.

Ferner ist hier die Holzimprägniervorrichtung des Freiherrn von Beroldingen zu Gamsolshre bei Vaslau (D. R.-Patent Nr. 142904) zu nennen, bei welcher der die Imprägnierflüssigkeit enthaltende Behälter mit einem sich in das Innere desselben erstreckenden elastischen Kragen (aus Gummi, Leder und dgl.) versehen ist, in dessen Oeffnung das zu imprägnierende Holzstück mit einem Ende eingeführt wird und der selbsttätig eine Abdichtung um das Holz bewirkt, wenn die Flüssigkeit in dem Behälter eine Pressung erfährt. Mittels dieser Vorrichtung kann die Imprägnierung glatt und einfach erfolgen. Der Fortgang der Sättigung des Holzes läßt sich bis zum Ende beobachten und sind die Holzstücke vor dem Zerreißen dadurch geschützt, daß das eingesetzte Ende bezw. der Kopf ringsherum dem Flüssigkeitsdruck ausgesetzt ist. Dieser Apparat wurde später dadurch verbessert, daß dem elastischen, das Holz umgebenden Kragen die Form eines Trichters gegeben wurde, dessen engere Mündung nahezu bis auf den Boden des (aufrechtstehenden) Imprägnierbehälters reicht (Holzfärberei und Imprägnieranstalt [System Pfister] G. m. b. H. in Berlin-Charlottenburg, D. R.-Patent Nr. 147640). Dadurch kann man mit einem und demselben Kragen Holzstücke verschiedener Dicke imprägnieren. Die Stämme werden in einer Einspannvorrichtung gehalten, die in verschiedener Höhe belest gt werden kann.

Mittels Sprühdüsen bringen R. Auwärter & Co. in Stuttgart und E. Hübsch in Myslowitz O.-Schles. das flüssige Imprägniermittel kreislauferhalb auf das Holz auf (D. R.-Patent Nr. 139936). Zu diesem Zwecke werden Sprühdüsen rund um die Bahn der zwischen ihnen hindurchzuführenden Werkstücke angeordnet. Die einzelnen Hölzer können dabei durch einfache Zuführungsvorrichtungen auf der einen Seite ohne Unterbrechung des Ganges der Vorrichtung eingeführt werden und verlassen die letztere auf der anderen Seite. Zweckmäßig wendet man mehrere Sätze von Düsen an, von denen der mittelste senkrecht gegen das zu imprägnierende Holz gerichtete Düsen besitzt, die alle Vertiefungen und Unebenheiten der Oberfläche des Holzes bestreichen, dagegen etwaige senkrechte Flächen des letzteren und ebenso seine Stirnseiten nicht erreichen. Zur Imprägnierung dieser Flächen dienen andere Düsensätze, deren Düsen entgegengesetzt zueinander gerichtet sind und mit der Bewegungsrichtung des Holzes einen spitzen Winkel bilden, so daß sich die Richtungen aller Düsen eines dieser Sätze in einem Punkte schneiden.

Um eine gute Imprägnierung der Stirnseiten der Holzstämme zu gewährleisten, ist eine Vorrichtung vorgesehen, die den Eintritt der Stirnseiten in den Bereich der entsprechenden äußeren Düsen anzeigt. Eine solche besteht z. B. aus zwei zweiarmigen Hebeln, die mit ihrem oberen Arme in die Bahn des Holzstammes oder Balkens reichen und deren obere Arme durch eine Lenkstange miteinander verbunden sind, sowie unter dem Einfluß einer Feder stehen, die im Sinne der Bewegungsrichtung des Holzes wirkt. An der Lenkstange ist ein Mitnehmer angebracht, der auf den Anreißhebel einer Signalglocke in beiderlei Sinne wirkt. Sobald diese Glocke ertönt, stellt der Arbeiter die Vorschubvorrichtung ab bezw. den Vorschub ein, so daß die betreffende Stirnseite des Holzes längere Zeit vor den zu besprühenden Düsen festgehalten wird.

Der zum Betrieb der Pumpe zum Füllen des unter Druck stehenden Imprägnierzylinders erforderliche Kraftaufwand soll nach der Erfindung von Max Rüping in Berlin (D. R.-Patent Nr. 236818) dadurch wesentlich herabgesetzt werden, daß die Druckluft, welche beim Einpressen von Flüssigkeit in den Imprägnierzylinder verdrängt wird, zur Entlastung der Pumpe Verwendung findet. Steigt in dem Imprägnierungszylinder durch Zuführung von Flüssigkeit die darin befindliche Flüssigkeit, so ist Vorsorge getroffen, daß die dadurch gleichzeitig verdrängte Druckluft durch ein Rohr nach der Gegenseite des Pumpenkolbens gelangen kann. Der Dampfzylinder hat auf diese Weise lediglich die zur Förderung der Imprägnierflüssigkeit aus dem Vorratsbehälter in den Imprägnierzylinder erforderliche Arbeit einschließlich der Ueberwindung der Widerstände in der Pumpe und in den Rohrleitungen zu leisten. Die Pumpe kann dabei einfach- oder doppeltwirkend sein.

Neuerdings fanden Frauehol und Zimmer in Langenhessen Werdau (D. R.-Patent Nr. 257167), daß es gelingt, homogen verbleite Gefäße als Imprägnierkessel in der Weise verwendbar zu machen, daß man in das Innere des Kessels einen Mantel aus Holz oder dgl. einlagert, der einerseits die direkte Berührung der in den Kessel einzubringenden Hölzer mit der weichen Bleischicht verhindert, andererseits ein Durchquetschen der Bleischicht ausschließt. Die Lagerung des Holzmantels kann in der verschiedensten Art und Weise erfolgen. Der Holzmantel kann z. B. auf kleinen Stäbchen aus Hartblei oder einem anderen druckfesten Material, das von dem betreffenden Imprägniermittel nicht angegriffen wird, ruhen, die in der homogenen Bleischicht ebensichtig verteilt sind, oder aber es können schmale Rippen aus demselben Materialien in die homogene Bleischicht eingebettet sein, die den Kessel in der Länge oder Breite durchziehen, um die Last des Holzmantels nebst Inhalt zu tragen. Die jeweilige Anordnung in dieser Richtung hängt von der aufzunehmenden Last, den Dimensionen des Kessels sowie von kalkulatorischen Maßnahmen ab. Was das Material betrifft, aus dem der die Bleischicht schützende Mantel besteht, so ist vorzugsweise Holz dazu geeignet. Doch können unter Umständen auch andere Materialien in Betracht kommen. Bei Verwendung von Holz kann dieses, um ein eventuelles Quellen oder sonstige Veränderungen von vornherein zu verhindern, mit Stoffen (namentlich harziger Natur) getränkt werden, die gegen Säure und erhöhte Temperatur unempfindlich sind. Je nach den Ausführungsvorschriften kann ferner der Holzmantel das Innere des Kessels vollständig oder nur zum Teil auskleiden, kann aus einem oder mehreren zusammenhängenden Teilen bestehen, durchbrochen oder massiv gebaut sein.

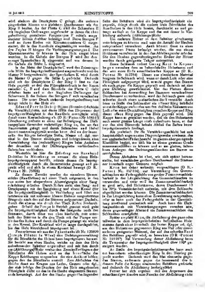
2. Vorrichtungen zum Imprägnieren von Holz (Lang- Rundholz), in denen das Imprägniermittel lediglich durch die Stirnseiten des Holzes ein- und ausgeführt wird.

Unter den hier zu erläuternden Vorrichtungen ist zunächst diejenige zu nennen, die den Gegenstand des D. R.-Patentes Nr. 59089 (Joseph und Hubert Kneet in Troppau (Oest.-Schlesien) bildet.



Fig. 6.

Diese Vorrichtung ist durch Fig. 6 veranschaulicht. E ist ein unten angeschärfter Ring von etwas geringerem Durchschnitt als das zu imprägnierende Rundholz A und wird in dessen Stirnfläche mittels eines Holzhammers etwa 1 cm tief eingetrieben. Auf den Ring E



wird alsdann die Druckplatte C gelegt, die mehrere eingedrehte Rinnen von gleichem Durchmesser wie der Ring B besitzt. An der Platte C wird die Schamiere E mit länglichen Oeffnungen angebracht, in denen die oben gabelförmig gestalteten Fangstangen F mittels angenieteter Bolzen drehbar befestigt sind. Diese Stangen F sind an ihren Enden mit Klammeransätzen G ausgestattet, die in das Rundholz eingeschlagen werden. An den Zapfen H hängen die Verlängerungsstangen I. Die Klammeransätze G können in das Holz eingetrieben werden. In die Gabeln der Stangen F wird der dreiarmige Spannbalken K eingesetzt und von diesem in die Gabeln die Stifte L eingesetzt.

In die Mitte der Druckplatte C wird das Zuleitungsrohr M für die Imprägnierflüssigkeit eingeschraubt und die Mutter N festgeschraubt; der Sperrbalken K wird durch die Mutter O gegen die Stifte L gedrückt. Dadurch wird mit der Druckplatte C der Ring B fest an das Holz gepreßt, so daß der Flüssigkeitsdruck in den Raum zwischen C, B und dem Stirnholz die Platte C nicht abheben kann und in den länglichen Oeffnungen der Scharniere E die Bolzen der Stangen F sich verschieben lassen. Die unter Druck stehende Imprägnierflüssigkeit dringt leicht in das Holz ein.

Eduard Perr in Dobej-Brone (Bosnien) dichtet die Verschlußplatte, mit deren Hilfe das Einpressen der Imprägnierflüssigkeit in das Rundholz ermöglicht wird, durch einen Kautschukring ab (D. R. Patent Nr. 156611). Gleichzeitig ordnete er einen zur Befestigung der Dichtungsplatte dienenden mehrteiligen Ring an, der um den Baumstamm gelegt und durch Schrauben und Hebel derart zusammengepreßt werden kann, daß an der Innenseite des Ringes befestigte Stifte, Messer u. dgl. vertikal in den Stamm eindringen und infolgedessen eine Verschiebung des (mehrteiligen) Ringes beim Anziehen der denselben mit der Dichtungsplatte verbindenden Schrauben verhindern.

Weiterhin ist hier die Erfindung von Bernhard Drittler in Nürnberg zu nennen, die einen Holzimprägnierapparat betrifft, mittels dessen die Imprägnierflüssigkeit durch die Stammstücke gesaugt und gepreßt wird und sich in einem Kreislauf bewegt (D. R. Patent Nr. 75805).

Zu diesem Zwecke werden die einzelnen Stammstücke (Rundhölzer) auf einen Tisch aufgesetzt, in den von unten her absperrbare Abzweigungen einer Saugrohrleitung münden. Durch Rohre steht eine Saug- und Druckpumpe mit der Saugleitung und einem Kessel (für die Imprägnierflüssigkeit) in Verbindung und führt aus letzterem ein mit mehreren kleinen Hähnen ausgestattetes Steigrohr nach den auf die Stämme aufgesetzten Deckeln, durch den ebenso wie durch den Tisch Rohre hindurchgehen. Sobald die Pumpe in Betrieb gesetzt wird, geht die Imprägnierflüssigkeit durch das Steigrohr nach den Stämmen, durch diese von oben hindurch, tritt unterhalb der Stämme in die den Tisch mit der Pumpe verbindenden Rohre und durch die Pumpe gelangt sie wieder in den Kessel. Der Kreislauf wird so lange durchgeführt, bis das Holz hinreichend imprägniert ist.

Ferner lernen wir aus der Patentschrift Nr. 120809 (Joseph Pileter in Wien) eine Dichtungsvorrichtung für die Stirnfläche des Holzes beim Imprägnieren kennen. Sie besteht aus einer Haube, welche an dem das Holz aufnehmenden Behälter angeordnet und mit ihm durch ein (Abführungs-) Rohr verbunden ist. Zwecks Freilegens der Stirnfläche des Holzes sind an der Innenfläche der Kappe Erhöhungen vorgesehen, die eine Art Rost bilden, gegen den die Stirnfläche anstößt. Zum Abdichten der Haube dient ein Kragen aus Leder, Gummi oder dgl., der sich infolge des Druckes der das Holz umgebenden Flüssigkeit dicht an das in die Haube eingesetzte Stammende herumlegt. Auf der der Haube gegenüberliegenden Seite des Behälters wird die Imprägnierflüssigkeit eingepreßt, dringt durch die andere freie Stirnfläche des Rundholzes in das Holz hinein, durchzieht es und gelangt endlich in die Kappe und das mit dieser in Verbindung stehende (Ableitungs-)Rohr.

Um mehrere Hölzer in dem Behälter gleichzeitig unterbringen zu können, muß man die Anzahl der Hauben entsprechend vermehren. Auch könnte diese an einer gemeinsamen Platte befestigt werden, die mit einem Hohlraum versehen ist, in den das Ableitungsrohr mündet. Die den Hauben gegenüberliegenden Enden der Hölzer werden durch geeignete Träger unterstützt.

Einen Schlauch ordnet Georg Kron in Kopenhagen zwischen dem zu behandelnden Holzstamm und der sein eines Ende umschließenden Kappe an (D. R. Patent Nr. 162784). Dieser aus elastischem Material hergestellte Schlauch wird, wenn er durch Luft oder eine Flüssigkeit aufgepumpt wird, sowohl gegen den Stamm als auch gegen die Kappe gepreßt und dadurch ist eine gute Dichtung gewährleistet. Um das Platzen dieses Schlauches bei Anwendung bei Stämmen verschiedener Durchmesser zu verhindern, wird der Schlauch ganz oder teilweise durch einen unelastischen Stoff verstärkt. Auch kann an Stelle des Schlauches ein offener Ring luftdicht so mit der Kappe verbunden werden, daß beim Einlassen von Luft oder einer Druckflüssigkeit zwischen Kappe und Ring dieser offene Ring gegen das Holz gepreßt wird. Die Kappe kann so gestaltet werden, daß sie den Holzstamm auch seiner ganzen Länge nach aufnehmen kann, so daß nur das eine Stammende behufs Abfluß des Saftes bezw. Imprägniermittels freiliegt.

Als praktisch für die Verstärkungsschicht hat sich hauptsächlich sogenanntes Diagonalgewebe erwiesen, das aus unelastischen Fäden besteht, im ganzen aber genügende Elastizität besitzt, um sich bis zu einem gewissen Grade zusammenschieben zu können und so ein glattes, faltenloses Anliegen des Dichtungsschlauches am Stamm zu ermöglichen.

Dieses Abdichten ist aber, wie sich später herausstellte, bei verschieden großem Durchmesser der Stämme nur innerhalb enger Grenzen möglich.

Kron hat daher weiterhin vorgeschlagen (D. R.-Patent Nr. 167114), zur Verstärkung des Gummischlauches ein Fadengebilde von großer Zusammenschiebbarkeit in der Längsrichtung des Gummischlauches zu verwenden und zwar muß die Zusammenschiebbarkeit so groß sein, daß Holzstämme, deren Durchmesser 10 bis 20% Verschiedenheit aufweist, mit dem Schlauche abgedichtet werden können. Die Zusammenschiebbarkeit in der Längsrichtung kann einer Erweiterung entsprechen, oder es kann auch das Fadengebilde in der Querrichtung annähernd unelastisch sein. Auch kann der Dichtungsschlauch mit Verstärkungsringen versehen sein, deren gegenseitiger Abstand ein Zusammenschieben des Schlauches ermöglicht.

Später empfahl Kron, die Abdichtung des ganz oder teilweise in dem Imprägnierbehälter befindlichen Holzstammes durch einen innerhalb der harten Kappe od. dgl. um den Holzstamm gegossenen Ring aus Blei oder einem anderen geeigneten Material, der auf den scharfen Rand des Behälters gepreßt wird, zu bewirken (D. R.-Patent Nr. 169187). Bei Verwendung dieser Abdichtung kann die Temperatur der Imprägnierflüssigkeit über 100° gesteigert werden.

An Stelle des Imprägnierbehälterrandes kann auch ein besonderer scharfkantiger Ring in den Bleiring gepreßt werden. Dadurch wird das Blei einerseits gegen den Stamm, andererseits gegen die Innenwand des in diesem Falle die Kappe ersetzenden Behälters gedrückt und dadurch die Abdichtung herbeigeführt.

Ferner hat sich ergeben, daß das Anpressen des scharfkantigen Randes zum Zwecke der Abdichtung nicht

notwendig ist, daß man vielmehr eine Abdichtung ohne Nachstemmen schon durch bloßes Umgießen des Stammes mit dem Metall erzielt (D. R. Patent Nr. 169343, Kiem). Es wird der so vorbereitete Holzstamm gegen den Imprägnierbehälter mit oder ohne Zwischenschaltung einen weiteren Abdichtungsmittels gepreßt.

Weiter schlug Kienvor (D. R. Patent Nr. 172968) die Abdichtung zwischen dem an dem Stamm gegossenen Bleiring und dem Flüssigkeitsbehälter durch Vermittelung einer Dichtung herbeizuführen, wie sie bei Kolbenstangen und anderen zylindrischen Körpers angeordnet wird, z. B. mit Hilfe einer Stopfbüchse, einer selbst dichtenden Stulpe aus Leder oder dgl. oder auch einer pneumatischen Dichtung.

Dr. F. Spielmann in Linden bei Hannover will das Anpassen und Abdichten der zur Einpressung der Imprägnierflüssigkeit am das Stammende herumgelegten Kappe in einer Weise bewerkstelligen, die eine besondere feste Lagerung des Stammes überflüssig macht (D. R. Patent Nr. 176527).

Zu diesem Zwecke verwendet er eine im unteren Teile hogenstutzartig (konisch) gestaltete Kappe, deren unterer hohler Teil mit einem zwischen Stamm und Kappe eingegossenen flüssigen oder plastischen, später erhärtenden Masse (flüssiges Blei mit Wasser angerührten Gips oder dgl.) angefüllt wird. Wird nun in den oberen Teil der Kappe Imprägnierflüssigkeit eingepreßt, so übt diese einen Druck aus, der die Kappe vom Stamme so abheben sucht. Dieser Druck wirkt auf den unteren konischen Teil der Kappe, wo man Anzahl von am Umfange dieses Teiles angreifenden, achsial gerichteten Kräften, die man sich so zerlegt denken kann, daß neben den parallel zum Kegel ziehenden Kräften radial zum Stamm gerichtete Druckkräfte entstehen, die den unteren Kappenteil bzw. die darin befindliche Dichtungsmasse an den Stamm anpressen.

Sodann ist hier auf die Vorrichtung des D. R. Patentes Nr. 191453 (Carl Kinnne in Kristinnia) hinzuweisen, die das luftdichte Einschließen der Holzstammenden mittels einer Kapsel und eines elastischen, außen konisch geformten, das Stammende umschließenden Dichtungsringes, der durch einen starren innen konisch geformten Ring an den Stamm gepreßt wird, verbessern soll. Danach soll der elastische (Gummi-)Dichtungsring nach aufwärts, d. h. nach der Mitte des Stammes hin verlängert und durch eine anziehbare Stange oder ein Band gegen den Stamm gepreßt werden. Auf diese Weise soll auch ein dichter Anschluß der Kapsel an das Stammende ermöglicht werden, wenn die Querschnittsform der Stammenden von der Kreisform erheblich abweicht.

Um ein vollkommenes Anschmiegen der Dichtungselemente an den meist unregelmäßigen Stammquerschnitt zu gewährleisten und eine gute Dichtung auch bei unebener Stirnfläche des Stammes zu erzielen, wird endlich nach dem D. R. Patent Nr. 246126 als Dichtungsorgan oder Abschlußorgan ein aus weichem Eisen hergestellter biegsamer Ring auf eine mit Leder, Kautschuk, Leinwand oder dgl. gepolsterte Verschlußplatte empfohlen (Elsö Magyar Pliater Rendszerü Faitinemitö En Saineso Vallelet, Mint Sülantbanat in Kassa, Ungarn).

Da die zu imprägnierenden Holzstämme verschiedene Querschnitte aufweisen, so muß man zum Einspannen in die Imprägniereinrichtung mehrere verschieden große Ringe vorrätig halten.

Die Gesamteinrichtung besteht aus zwei auf einer Holzunterlage verschiebbaren eisernen Füßen, die der Länge des jeweils zu imprägnierenden Holzstammes entsprechend weit voneinander eingestellt werden. Der eine Fuß ist scheibenartig ausgebildet und kann zwecks Erleichterung des Einlegens des Stammes an seinem unteren Teil um ein Gelenk bewegt und oben mittels eines Schraubbolzens am anderen Fuß befestigt werden. Durch den letzteren oder eine in ihn eingesetzte mit Gewinde ausgestattete Büchse ist eine Preßschraube geführt, die mit der mittels Kugelgelenk mit ihm verbundenen Scheibe den anderen Fußes zum Anpressen des Stammes an die Dichtungs- und Verschlußorgane dient. Das eine dieser Verschlußorgane wird aus dem oben genannten Eisenring, der an seiner dem Holz zuzuwendenden Seite geschärft ist, gebildet und in die Stirnfläche des Stammes eingepreßt, während er mit der stumpfen Seite die Verschlußplatte an dem ersten Fuß dichtet. Letztere ist an ihrem Umfang durch Schrauben, in der Mitte mittels eines Flansches des Zuführungsrohres für die Flüssigkeit oder Gase an dem erstbeschriebenen Fuße befestigt und aus Leder oder dgl. hergestellt oder damit gepolstert. Um den Ring nach der Imprägnierung leicht aus dem Holz herausziehen zu können, besitzt er an seiner Innenseite Oesen.

Nach dem Vorschlage der Firma Pätz & Kopetz in Wien (D. R. Patent Nr. 242400) endlich sollen bei den Vorrichtungen zum Imprägnieren des Holzes mit zwischen den Anpreßscheiben und den Hirnflächen angeordneten, Dichtungen tragenden Zwischenringe diese Dichtungen in einer unterschnittenen Ringnut der Zwischenringe angeordnet und eventuell noch durch einen Bord an deren Innenwand gehalten werden, so daß sie nach keiner Seite hin ausweichen können. Die Verbindung der Anpreßscheiben mit deren Ständern erfolgt dabei durch Kugelgelenke, um die mittels Schrauben oder dgl. einstellbaren Scheiben auch bei nicht parallelen Stirnflächen des Holzes an die daran befestigten Zwischenringe dichtend anzupressen. Zwecks Reinigung der in das Holz durch die Stirnseiten einzupressenden Imprägnierflüssigkeit werden vor den Stirnflächen innerhalb der Zwischenringe Filter angeordnet.

Eine Vorrichtung zum Auslaugen von Langhölzern mittels überhitzten Wasserdampfes betrifft die Patentschrift Nr. 213864 (Joseph Kremer in Völklingen).

Fig. 7

Diese besteht, wie Fig. 7 erkennen läßt, aus einem auf beliebige Länge zusammensetzbaren Rohre a mit säurebeständiger Auskleidung (z. B. aus Tonrohr b). In dieses Rohr werden die auf dem Wagen c zusammengepackten Stämme d eingefahren, nachdem jeder Stamm vorher am Fuß und Kopf mit je einer Verschlußklappe e versehen worden ist. Klemmarme f dienen zum Festhalten der Verschlußkappen und werden mittels Gelenken und Wandmutter durch einen Spindel in der an der Kappe befindlichen Schutzarmen geführt. Alle diese Kappen werden mittels beweglicher, metallarmierter, säurebeständiger Schläuche an die Stutzen des Rohres angeschlossen und zwar die Kappen der Füße an den Einströmstutzen und die Kappen der Köpfe an den Ausgangsstutzen, so daß man Hölzer verschiedener Länge gleichzeitig und unabhängig voneinander auszulaugen vermag. Sämtliche mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Metallteile sind verbleit, emailliert oder sonstwie gegen die schädlichen Einwirkungen des Imprägniermittels geschützt.

Nachdem beide Türen o (des Rohres) verschlossen und gedichtet sind, führt man Dampf von etwa 120° C in das Rohr ein und durch die Verschlußkappe n zu

die Stirnflächen der Stämme, worauf der vom Dampf verdrängte Saft an den anderen Hirnflächen durch den Stutzen n abgesaugt wird.

Verschiedene andere Holzimprägniervorrichtungen.

Hier ist zunächst der Apparat zum Imprägnieren von Langhölzern zu nennen, den H. E. Kronkopf in Dortmund konstruiert hat (D. R. Patent Nr. 177951).

Dieser Apparat besteht aus einem offenen Troge, dessen Breite der Länge der zu imprägnierenden Hölzer entspricht, er ist zweckmäßig gemauert und schließt sich an den Rand der einen Seite einer schiefen Ebene an. Ketten, Seile od. dgl. sind über den Trog gespannt, die an der einen Seite an dem sich in die schiefe Ebene fortsetzenden Rande, an der anderen Seite an einer Walze oder Trommel befestigt sind. Dabei ist die letztere so eingerichtet, daß die Zugorgane, die sämtlich gleich lang sind, in gespanntem Zustande die Fortsetzung der schiefen Ebene bilden. Das Spannen und Nachlassen der Ketten od. dgl. wird durch Drehen der Walze mittelst einer Kurbel in dem entsprechenden Sinne bewirkt. Ein Gesperre hindert die Walze im Sinne des Nachlassens der Ketten an der Drehung, so daß diese in jeder gewünschten Lage selbsttätig gehalten werden.

Am Boden des Troges sind Heizrohre zum Erhitzen der Imprägnierflüssigkeit vorgesehen.

Die Hölzer werden bei nachgelassenen Ketten in den Trog und damit in die Imprägnierflüssigkeit gelegt und die erforderliche Zeit darin gelassen. Nach vollendeter Imprägnierung werden die Ketten so weit gespannt, daß die Hölzer aus der Flüssigkeit herausgehoben werden, um abtropfen zu können.

Alsdann spannt man die Ketten stärker, so daß die Hölzer über die schiefe Ebene herabrollen und schließlich nach ihrem Lagerplatz gelangen.

Der mit dieser Vorrichtung Arbeitende kommt also mit der Imprägnierflüssigkeit nicht in Berührung.

Da die Imprägnierung der obersten Schichten in der beschriebenen Vorrichtung schwimmender Hölzer immer hin noch mangelhaft ist, so hat Kruekopf eine Tauchvorrichtung angeordnet, mit deren Hilfe die Hölzer unter den Flüssigkeitsspiegel gedrückt werden (D. R. Patent Nr. 135180). Die Tauchvorrichtung besteht aus mehreren quer an einem auf- und abwärts beweglichen, über die ganze Troglänge reichenden Balken befestigten Druckbalken. Zweckmäßig ist der Tragbalken für die Druckbalken mit seinen Enden an Führungsketten befestigt, die ihm zwangsweise gleiche Bewegung erhalten. Der Antrieb der Ketten erfolgt von einer das Nachlassen oder Spannen der (Haupt-)Ketten oder Seile bewirkenden Welle aus.

Für große, d. h. lange Hölzer, empfahl ferner Kruekopf (D. R. Patent Nr. 145633) als Tauchorgane Zugorgane zu verwenden, die über die Hölzer gelegt und mit diesen unter den Flüssigkeitsspiegel gezogen werden. Am besten werden die Tauchketten durch Gewichte belastet und über die auf den Seilen ruhenden Hölzer gelegt. Beim Nachlassen der Seile werden die Hölzer der Wirkung der Tauchketten ausgesetzt und unter den Flüssigkeitsspiegel getaucht.

Zwei offene Behälter und eine besondere Hebevorrichtung weist der Holzimprägnierungsapparat von Tomaso Gianneschi in Mailand (D. R. Patent Nr. 128245) auf.

Der eine der Behälter, der mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, deren Siedepunkt über 100° C. liegt, wird entweder von innen oder außen geheizt. Daneben ist der zweite Behälter zur Aufnahme der Imprägnierflüssigkeit gelagert. Zwischen beiden ist eine Welle vorgesehen, deren Lager an dem erstgenannten Behälter befestigt sein können, sofern dieser unbeweglich ist. Ist er jedoch fahrbar, so muß man besondere Lagerböcke für die Welle anordnen. Auf der letzteren sitzen zwei Arme, die eine Winde mit daranhängendem Korbe tragen. Der Korb wird mit dem zu imprägnierenden Holz (z. B. Eisenbahnschwellen) gefüllt. Beliebige Mittel können zur Schwingung der beiden Arme mit dem Korbe dienen. Nach Füllung des Korbes mit dem Holz wird er in die über 100° siedende, aber nicht bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit hineingesenkt, wodurch ein Austreiben der Luft aus dem Holz erfolgt. Ist die Luft entfernt, so wird der Korb in den anderen Behälter mit der Imprägnierflüssigkeit eingeführt und zwar bis auf den Boden dieses Behälters. An einer an letzterem vorgesehenen Skala kann man die Menge der in das Holz eingedrungenen Imprägnierflüssigkeit feststellen.

Das Herausheben des in dem Evakuierungsbehälter befindlichen Holzes und das Versenken des Holzes in die Imprägnierflüssigkeit gestaltete Gianneschi später (D. R. Patent Nr. 151845) dadurch gleichmäßiger, daß er ein geeignetes Gegengewicht anordnete und es mit der Hebevorrichtung verband, wodurch das Gewicht des zu imprägnierenden Holzes zum größten Teil ausgeglichen wird. Infolgedessen bedarf es zum Betriebe der ganzen Vorrichtung einer wesentlich geringeren Kraft, zumal diese nur den Unterschied der Gewichte auszugleichen und die Bewegung einzuleiten hat.

Schließlich konstruierte der genannte Erfinder eine weitere Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz, bei der die mit dem letzteren beladenen Körbe mittels Transportketten durch mehrere Imprägnierbehälter hindurchgeführt werden. Das Neue dieser Vorrichtung bestand darin, daß die Körbe oder Wagen beim Herausheben aus dem einen Behälter und Versenken in den anderen durch über Rollen geführte und mit Fanghaken ausgestattete Hilfsketten gehoben und gesenkt werden, so daß die eigentlichen Transportketten entlastet werden (D. R.-Patent Nr. 158339). Die Verschiebung der beweglichen Deckelteile des Flüssigkeitsbehälters zwecks Durchlassens der Körbe erfolgt dabei durch eine oder mehrere mit Haken ausgestattete Hilfsketten selbsttätig.

Die Imprägnierung von Bauholz oder dgl. durch Eintauchen ganzer Ladungen in mit der Imprägnierflüssigkeit gefüllte Tröge suchte Heinrich Altena in Oberhausen, Rhld. dadurch einfach zu gestalten, daß er eine Heb- bezw. Tauchvorrichtung anwendete, die zunächst durch Verwendung von Preßluft die Anordnung eines ungemein einfachen, genau zentrischen Kraftangriffes besitzt und für mehrere Sättigungsstätten ohne Vortunnung und Betriebserschwerung anwendbar ist (D. R.-Patent Nr. 175891). Die Vorrichtung besteht aus einer Art Tauchglocke, die auf der Imprägnierflüssigkeit schwimmt, das Holz trägt und durch Einlassen bezw. Auslassen der Preßluft gehoben bezw. gesenkt wird.

Wie Fig. 8 zeigt, ist der unten offene, sonst allseitig abgeschlossene Senkkasten a zwecks Aufnahme der (Holz-)Last durch Fachwerk innen hinreichend abgesteift und führt sich mit senkrechten, äußeren Profileisen b an den an dem Fundament befestigten Ständern c. Die Führungen reichen in den aus Mauerwerk, Stampfbeton oder dgl. ausgeführten Trog d hinein. Das untere Ende (der Rand) des Kastens (Glocke) a taucht dauernd ein. Durch das Rohr e wird Preßluft in den Innern der Glocke zugeführt. Rohr n ist mittels Schlauch f an die feste Preßluftleitung g angeschlossen. h ist das Einlaßventil für die Preßluft und i das Auslaßventil. Querjoche K verbinden die Führungsleisten b und besitzen mittels Schraubenspindel l und Handrad m betätigende Spannarme o. Letztere pressen die auf den Wagen c befindliche Holzladung fest. Damit die Wagen stoßfrei auffahren können, sind die als Schienen dienenden Winkeleisen p auf Holz gelagert, ferner sind zwischen den Zufahrtsschienen und den Winkeleisen p mittels Handhebels

einzulegende Gleisstücke vorgesehen, die jeweilig die erforderliche Lücke überbrücken. Die Vorrichtung wird folgendermaßen betrieben:

Die Glocke n liegt unter einem gewissen Ueberdruck an ihrer oberen, festen Hubbegrenzung derart an, daß die Wirkleisten p und die Zufahrtgleise in gleicher Höhe liegen. Ueber die eingelegten Gleisstücke werden die mit dem zu imprägnierenden Holz beladenen Wagen auf die Glocke gefahren und die Hölzer gegen Auftrieb und Verschieben durch die Spannarme c mittels Handrades und Spindel l festgelegt.

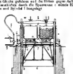


Fig. 6.

Durch Oeffnen des Ventils i wird Luft aus dem Innere der Glocke herausgelassen, so daß sich die Ladung mit durch Drosselung regelbarer Geschwindigkeit senkt. Die Flüssigkeit tritt über die Holzladung und wird nach hinreichender Sättigung des Holzes durch Einlassen von Preßluft durch das Ventil h die Flüssigkeit aus dem Innern der Glocke verdrängt. Für den Auftrieb genügt die Glocke mit der Last an den obern Hubbegrenzung zu heben, um die Wagen abschieben zu können. Die ganze Tätigkeit des die Vorrichtung bedienenden Arbeiters erstreckt sich auf das Oeffnen bzw. Schließen der Ventile h und i. Da in Grubenbetrieben Preßluft immer vorhanden ist, so ist die Vorrichtung dafür sehr geeignet.

Die Glocke kann in ihrer untersten Stellung verriegelt werden, um die Imprägnierflüssigkeit durch eingelassene Preßluft im Troge hochzutreiben und so ein vollständiges Eintauchen des Holzes in die Flüssigkeit zu bewirken. Die Preßluft kann zum Zwecke der Erwärmung der Imprägnierflüssigkeit in warmem Zustande unter die Glocke eingeführt werden.

Des elektrischen Stromes bedienen sich Albert Lochmann, Camille Nodon und Louis Albert Bretonneau in Paris, um die Imprägnierung des Holzes mit Flüssigkeit zu beschleunigen (D. R.-Patent Nr. 96772). Die zur Ausführung dieses Verfahrens erforderliche Vorrichtung besteht aus einem mit geneigtem Boden und Ausflußrohr versehenen Behälter, in dessen unterem Teil auf Stützen ein durchbrochener Holz- und auf diesem ein gleichfalls durchbrochener Bleiboden vorgesehen ist. Letzterer ist mit dem positiven Strom verbunden und bildet daher die Anode. Eine Platte aus Filz oder ähnlichem saugfähigem porösen Material bedeckt die Anode. Die zu imprägnierenden Holzblöcke werden auf die genannten Filzplatten gelegt und sollen nur unten in die Imprägnierlösung eintauchen. Sämtliche Holzblöcke werden mit einer zweiten Filzplatte bedeckt und auf diese wird ein poröser Behälter gesetzt. Den Boden dieses Behälters bedeckt eine als Kathode dienende Metallplatte. In dem oberen Behälter läßt man reines Wasser zirkulieren. Das Potential im oberen und unteren Teile der zu imprägnierenden Gegenstände ist entsprechend je nach dem elektrischen Widerstand dieser Gegenstände verschieden und kann zwischen 40—100 Volt schwanken. Die Stromintensität darf ½ Ampère pro 1 qdcm nicht übersteigen.

Die sich bei der Elektrolyse der Imprägnierlösung ausscheidenden Anteile gelangen auf den schrägen Boden des Behälters und werden durch ein Abflußrohr abgezogen. Zwecks Erhitzung der Flüssigkeitsbodens ist eine Dampfschlange vorgesehen.

Später (D. R.-Patent Nr. 109534) verbesserten die genannten Erfinder den vorbeschriebenen Apparat dahin, daß sie Vorkehrung trafen, damit der die Anode tragende durchbrochene Holzboden durch hydraulische Kolben angehoben und gesenkt werden kann. Auf diese Weise können die zu imprägnierenden Hölzer während des Verfahrens mehr oder weniger tief eingetaucht werden. Zunächst werden sie fast ganz eingetaucht, allmählich aber hebt man sie aus der Flüssigkeit heraus.

Neuesten Datums ist endlich der Vorschlag der Alcock & Company Proprietary Limited in Melbourne (D. R.-Patent Nr. 256533), gemäß welchem Holz dadurch trocknen soll, daß man durch dasselbe der Länge nach Wechselstrom hindurchtreten läßt, indem man an beiden Seiten des Stammes Behälter zur Aufnahme eines Elektrolyten anbringt, durch den hindurch die Elektroden mit den Enden des Holzstammes in Verbindung stehen. So stellt man z. B. das eine Ende des aufrecht gestellten Holzstammes in einen als Trog für den Elektrolyten (Regenwasser, Soda, Zinksulfat-, Kupfersulfatlösung oder dergl.) ausgebildeten Elektrode ein und treibt in das andere Ende des Blockes einen Metallring ein, der als Napf zur Aufnahme des Elektrolyten dient. Man kann auch an beiden Enden des Holzblockes einen Elektrolytbehälter so anbringen, daß ein Ende des Blockes eine Seitenwand des Behälters bildet. Durch die Heizwirkung des elektrischen Stromes soll ein kleiner Teil des Saftes Dampf gebildet werden, dessen Druck ein Oeffnen und gewaltsames Austreiben der Holzzellen bewirkt. Auf diese Weise wird eine erhebliche Menge des Saftes ausgetrieben, der Rest trocknet schnell und gleichmäßig infolge des Oeffnens der Holzzellen aus.

Referate.

Henry S. Mork, Zellulosechemie des Handels, namentlich Zelluloseacetat betreffend. (Aus den Original Communications XIII des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Die Industrie der Zellulose und ihrer Abkömmlinge beruht zum Teil noch auf empirischer Grundlage, und hieraus erklärt es sich, daß die Darstellung des Zelluloseacetats ... Grunde aus diesem Grunde muß das einmal angewandte Verfahren peinlich genau eingehalten werden, speziell bei dem faserigen Zelluloseacetat von hochgradiger Aggregation. Die verwendete Baumwolle muß sorgfältig aufbereitet und darf nicht durch den Reinigungs- oder Bleichprozeß in ihrer Struktur geschwächt werden. Diese Baumwolle wird einer ersten Durchtränkung mit Essigsäure, Wasser und einem wasserentziehenden Mittel, etwa Schwefelsäure, unterworfen, wobei die Zellulose hydrolysiert wird, so daß sie dann teilweise der Formel

$$(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot H_2O$$

entspricht. Diese erste Hydrolyse scheint für eine kontrollierbare Acetylation wesentliche Bedingung zu sein. Der Ueberschuß an Ess-

gestellt wird dann mechanisch entfernt und die eigentliche Acetylisation in einem Bad aus Eisessig und einem verdünnenden Mittel, gewöhnlich Benzol, vorgenommen, wobei die richtige Temperatur genau innegehalten werden muß. Der Prozeß verläuft sehr langsam, er kann acht und achtzehn Stunden, so daß man während seiner Dauer öfters Proben entnehmen und auf die Rohrlöslichkeit analysieren kann. Nach seiner Beendigung wird die Mischung von Essigsäure und Benzol ausgepreßt und zur Wiederverwendung in ihre Bestandteile geschieden und das Acetat der Zellulose, die an Volumen bedeutend zugenommen hat, wird durch Waschen von dem Eisessig befreit und getrocknet. Das gewonnene Acetat beträgt, wenn alle auch die nebensächlichen hier nicht erwähnten Punkte der Vorschriften beachtet wurden, praktisch 176 Gewichtsprozente der trockenen Zellulose; der theoretische Wert von 176 pCt. entspricht dem Triacetat der Zellulose. Daß man das Tetraacetat erhalten könnte, war ein Irrtum, der sich auf einen Fehler in der Verseifungsmethode zurückführen läßt. Weshalb eine einmalige Acetylierung nicht genügt, es sei denn bei sehr hoher Temperatur, ist noch nicht festgestellt; vielleicht ist dies dem Vorhandensein von freien Hydroxylgruppen in der normalen Zellulose zuzuschreiben.

Da bei allen praktischen Anwendungen die Zelluloseacetate gelatiniert oder gelöst werden müssen, so spielen die Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Die Löslichkeit in Aceton ist umso größer, je mehr bei der Acetylierung von dem wasserentziehenden Mittel (Schwefelsäure) verwendet wurde. Die Löslichkeit wird auch befördert, wenn man das fertige Acetat eine Weile in wässerigen Lösungen von ein wenig der Mineralsäuren digeriert. Im übrigen gilt die Löslichkeit in Aceton als Maß für die Löslichkeit in andern Mitteln. Von diesen kommen hauptsächlich chlorierte Chlorverbindungen andererseits die Phenole in Betracht. Von ersteren sind die stärksten Tetrachloräthan (Acetylentetrachlorid) und Chloroform, von anderen seien genannt Methylen- und Aethylenchlorid, Epi- und Dichlorhydrin, Methylchloracetat, Acetylenchlorhydrin, Aceton und Aethylenacetochlorhydrin, Di- und Trichloräthylen. Bemerkenswert ist, daß die Beigabe geringer Mengen von Methyl- und Aethylalkohol, obwohl sie selbst keine Lösungsmittel sind, die Lösungskraft der genannten Mittel erhöht. Phenol oder Karbolsäure ist vielleicht das stärkste Lösungsmittel für die Zelluloseacetate, aber auch von den übrigen Phenolen sind Kresol, Thymol, Guajakol, Carvacrol, Benzylphenol, Amylphenol und Resorcin vorteilhaft zu verwenden. Der Zusatz von Methyl- oder Aethylalkohol zu Phenollösungen ist nicht angebracht. Von anderen einigermaßen wirksamen Lösungsmitteln seien erwähnt Ameisensäure, Essigsäure, Pyridin, Anilin, Methylformiat, Methylacetat, endlich Methyl- oder Aethylacetessigester. Von sehr geringer Wirkung sind Diacetonalkohol und die Methyl- und Aethylacetale. Unlöslich sind die Zelluloseacetate in Amylacetat und den Aether-Alkoholmischungen zum Unterschied von den Nitrozellulosen. In der technischen Verwendung des Acetates die Zelluloseacetate mit den Nitrozellulosen und werden sie mit der Zeit auch [illegible] verdrängen. Dies gilt namentlich da, wo der Nitrozellulose der Nachteil der Feuergefährlichkeit anhaftet, ohne daß sie demgegenüber Vorzüge aufzuweisen hat, so z. B. bei der Herstellung von Films, bei masseähnlichen Ueberzügen, bei manchen Verwendungen der Zellstoffe u. a. *Anzeiger*

F. Eichhorn: Ueber die Wärmeableitung von Fußböden (Gesundheits-Ingenieur).

Die Untersuchung wurde im Anschluß an frühere Arbeiten von H. Mollier ausgeführt. Bei dichten, homogenen Bodenbelagen von größerer Wärmeleitfähigkeit wie Zementestrich, Asphalt, erreichten die Temperaturen im Versuchsapparat sehr rasch, um sie alsbald den Dauerzustand zu erreichen. Anders die hygienisch kondition ähnlichen zwar ebenfalls homogener Bodenbelag, jedoch von kleiner Wärmeleitfähigkeit; bei diesem sinkt die Temperatur des Apparates nach dem Aufsetzen nur sehr wenig und der Dauerzustand stellt sich wenig unter dem gegen freie Luft ermittelten (also 40° C.) ein; immer jedoch zeigen die Kurven ein gleichmäßiges Fallen der Temperatur bis zum Dauerzustand. Anders bei Holzdielen, die ja als warme Fußböden bekannt sind; hier finden wir im allerersten Moment der Berührung des Wärmeentzug verstärkt, der zur Erwärmung der obersten am Apparat liegenden Bodenschichte dient, während eine weitere Wärmeableitung dann nur sehr langsam vor sich geht. — Ein ähnliches Bild ergibt sich beim Betrachten der aus verschiedenen Schichten bestehenden Fußböden z. B. von Linoleum auf Zement und dergl. Das Linoleum besitzt eine sehr glatte Oberfläche, ist also unmittelbar nach dem Aufsetzen leitend, dem Apparat verhältnismäßig viel Wärme zu entziehen, da der Uebergangswiderstand sehr gering ist. Allein dies dauert nur so lange, bis die in der Nähe liegenden Teilchen durchwärmt sind. Einer weiteren starken Ableitung widerstehen die im Linoleum enthaltenen Korkteile. Graphisch läßt sich dies Erscheinung so ausdrücken, daß die Kurve in den ersten Minuten sehr rasch fällt, dann jedoch abbiegt und nur durch ihre geringere Neigung anzeigt, daß der Wärmeentzug nur mehr langsam vor sich geht. Die Werte aller untersuchten Linoleumproben auf Zement gelegt, liegen zwischen den Werten von Walton-Linoleum und Inlaid-Linoleum; Jaspe-Linoleum stellt einen ungefähren Mittelwert dar. Noch deutlicher wird die oben beschriebene Erscheinung, wenn wir zwischen dieses Linoleum und den Zementboden Korkment oder Korkplatten verschiedener Stärke einschalten; wir haben dann ebenfalls wieder anfangs den raschen Temperaturfall, allein bald machen sich die isolierenden Eigenschaften der Zwischenlagen bemerkbar und verflachen die Kurve. — Bei der Wärmeableitung der Fußböden spielt auch die Rauhigkeit des Materials eine Rolle, da man bei rauher Bodenoberfläche bei den gebräuchlichen Fußbekleidungen mit steifen Sohlen den Boden nur mit einem ganz geringen Teil der Sohlenfläche berührt, während sich zwischen dem Boden und dem übrigen Teil der Sohle Luftschichten befinden, die nur wenig Wärme ableiten. Sehr gute Erfolge erzielt man aus diesem Grunde durch Auflegen von Kokosläufer auf den Boden, und zwar wirkt dieser Belag von der ersten Minute an isolierend, da er einerseits wegen der geringen spezifischen Wärme der in seinen Zwischenräumen enthaltenen Luft für seine eigene Erwärmung fast keine Wärme verbraucht und andererseits den Wärmeübergang auf den Boden verschlechtert. — Der Wohnräume soll also ein Material bestimmt werden, das besonders im Anfang günstige Werte zeigt, da jedes Mensch wohl mindestens alle fünf Minuten den Standplatz für seinen Fuß ändert und dann wieder einen von ihm noch nicht vorgewärmten oder einen wieder abgekühlten Teil des Bodenbelags berührt. Als diese Räume sind also, damit sie „fußwarm" sind, z. B. Holzböden mit Teppichbelag, der ja ähnlich wie Kokosläufer wirkt, Korklinoleum oder Linoleum mit einer Unterlage aus Korkment oder Korkplatten zu empfehlen, während Hartlinoleumbelag allein nicht genügt. — Für Ställe, in denen das Vieh oft stundenlang am Boden liegt, ohne seinen Platz zu ändern, ist vor allem das Verhalten der Bodenbelage im Dauerzustand maßgebend und es wären hier Bodenbeläge zu empfehlen, die eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, wobei die Rauhigkeit des Bodens — die vom Landwirt ohnehin gefordert wird, damit die Tiere nicht ausgleiten — dann noch in günstigem Sinne auf die Warmhaltung der auf dem Boden liegenden Tiere einwirkt. Hier wären also Holzpflaster oder feuchtigkeitsundurchlässige Kunstholzböden und dergl. im Hinblick auf die Wärmeableitung zu fordern und es ist Sache der in Betracht kommenden Industrie, diese Forderung mit den andern bezüglich Festigkeit, geringe Abnützung, Wirtschaftlichkeit und dergl. in Einklang zu bringen. Alle solche Fälle wird der seit einiger Zeit ebenfalls untersuchte Dörrit ausgleichen. -s

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. Nr. 260 134 vom 14. II. 1912. Internationale Zellulose-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. Verfahren zur Herstellung von acetonlöslichen Zelluloseacetatlösungen. Die primären aus am Acetylierungsgemische werden zunächst durch solche organische Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische klar verdünnt, welche das aus der Reaktionslösung in üblicher Weise ausgefällte trockene Acetat nicht zu lösen vermögen, worauf die in dem verdünnten Lösungsgemisch enthaltene Säure durch Zugabe geeigneter Basen als Salz ausgefällt und abfiltriert wird. Es werden z. B. 10 kg Baumwolle nach Patent 161 [illegible] acetyliert, wobei man das Acetat in einer [illegible] 11 prozentiger Eisessig-Lösung, also etwa 100 kg Reaktionsgemisch, erhält. Das Acetat erweist sich, wenn man es z. B. durch Fällen mit Wasser aus der Lösung isoliert, als löslich in Chloroform und Acetylentetrachlorid, nicht aber löslich in Aceton. Das Reaktionsgemisch wird nun mit Aceton verdünnt, sodann unter Umrühren mit gebranntem Kalk versetzt, bis die saure Reaktion verschwunden ist. In der Regel genügt eine Verdünnung mit der 1—5fachen Menge Aceton, also etwa 500—600 kg. Hierbei, gut durchgemischt, wird auf geheizten Nutsche abfiltriert, der Rückstand wiederholt mit Aceton gedeckt und auf diese Weise alles Zelluloseacetat aus dem Rückstand entfernt. Das Filtrat, welches das Zelluloseacetat enthält, wird je nach dem Verwendungszweck des letzteren weiterverarbeitet. Man kann das Aceton vollständig abdestillieren oder nur zum Teil und hierdurch eine konzentriertere Acetatlösung gewinnen, die entweder direkt verwendet werden kann, oder aus der man das Acetat durch Zusatz von Fällungsmitteln isolieren kann. Die konzentrierte Lösung kann z. B. direkt, eventuell unter Zusatz noch anderer Lösungs-, Weichmachungs- und Füllmittel, auf Films, plastische Massen usw. verarbeitet werden. S

D. R. P. Nr. 260 934 vom 15. I. 1911. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Es wurde gefunden, daß das bei 146 bis 148° siedende Nopinen, das bisher zur Darstellung von Isopren noch nicht benutzt worden ist, sich ganz besonders zur Darstellung dieses wichtigen Kohlenwasserstoffs eignet. Beim Erhitzen von Nopinen auf z. B. 500—550° erhält man ganz erheblich höhere Ausbeuten an Isopren, als z. B. beim Erhitzen von Pinen. In dem in der Patentschrift angegebenen Beispiel wird die Ausbeute zu 16% angegeben. S

Britisches Patent 11 484 vom Jahre 1912. C. A. Müller und O. Wolf in Tern-Tagliio. Verbesserte Herstellung von Lösungen und anderen Produkten aus Zellulose oder dergl. Nach der vorliegenden Erfindung werden Zelluloselösungen mit Hilfe von Zinkchlorid ($ZnCl_2$ + d. Rat.) hergestellt. Mit diesem Salz läßt sich die zur Herstellung der Lösungen erforderliche Zeit auf ⅓ von der herabsetzen, die bei anderen Lösungsmitteln erforderlich ist. Die Lösung erfolgt ferner ohne Rückstand. Sogar minderwertiges Fasermaterial läßt sich mit dem neuen Mittel voll

möglich, Ameisensäure von niedriggelegenem Prozentgehalt, wie z. B. die billigere Säure des Handels, zu verwenden. Die Verwendung von Sulfurylchlorid neben Chlorzink hat gegenüber der aus Zinkchlorid allein den Vorteil, daß das Verfahren viel schneller verläuft und man wertvolle Produkte erhält. S.

Belgisches Patent Nr. 252492. W. A. Beatty in New York. Zusammensetzung eines neuen Stoffes und Verfahren zu dessen Herstellung. Die Erfindung betrifft einen neuen künstlichen Gummi aus Aceton, Phenol und Formaldehyd. S.

Belgisches Patent Nr. 252592. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering und A. Lesse in Berlin und Berlin-Hermsdorf. Verfahren zur Veränderung der Löslichkeitsbedingungen von Azetylzellulose. Man läßt auf die Azetylzellulosen aromatische Amine in Gegenwart von Salzen einwirken, die sich in den Aminen lösen. S.

Belgisches Patent Nr. 252466. Société anonyme des Commandites Industriels in Paris. Behandlung von Textilien, Papierlösung, Zellulosefilm, Kunstseide mit einem Luftstrom unter Druck. Das zu behandelnde Produkt wird in eine Kolonne gebracht, wo es mit einem Luftstrom behandelt wird; die entwickelten Dämpfe werden in eine zweite Kolonne geleitet, die sich auf niedrigerer Temperatur befindet. S.

Ver. St. Amer. P. Nr. 1051186. R. Seidel und F. Tudisco haupt in Radebeul (Chemische Fabrik von Heyden Akt. Ges.). Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern der Zellulose. Es wurde gefunden, daß bei der Azetylierung von Zellulose und ihr nahestehenden Produkten mit Essigsäureanhydrid und Eisessig ein Zusatz von Chloriden der Schwefelsäure vorteilhafter ist als die Mitverwendung von Chloriden der Phosphorsäure. Bei Verwendung von Phosphorpentachlorid z. B. hält man eine gelatinöse dunkel gefärbte Substanz, die dann einer gebleicht werden. In Chloroform nur teilweise lösliche Azetylzellulose liefert. Bei Verwendung von Sulfurylchlorid erhält man in kurzer Zeit bei 35—50° eine wasserklare Lösung. Während Schwefelsäure bei und über 50° C. in stark saurem die Lösung der Azetylzellulose zersetzt und dunkel färbt und während Phosphoroxychlorid auch gestattet ist bei 58° C. in 7 bis 8 Stunden dunkle gelatinöse Produkte liefern, gibt Sulfurylchlorid bei 50 bis 58° in 1½—2 Stunden viel helle gefärbte Lösungen. Als Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° C. Sulfurylchlorid zerstört Zellulose und Azetylzellulose nicht so heftig wie Schwefelsäure und Phosphorsäurechlorid; besondere Vorsichtsmaßregeln sind daher nicht erforderlich. Ein anderer Vorteil des Verfahrens ist, daß gute und technisch brauchbare Lösungen von Azetylzellulosen erhalten werden können, wenn man die Hälfte und sogar weniger an Essigsäureanhydrid benutzt gegenüber der Menge, die beim Azetylieren mit Schwefelsäure verwendet wird. Es werden z. B. 10 Gewichtsteile Zellulose in Form von Baumwolle, Holzzellulose oder anderem Zelluloseprodukt zusammen mit 18—20 Teilen Essigsäureanhydrid, etwa 40—60 Teilen Eisessig und 1 Teil Sulfurylchlorid auf 50—60° C. erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Man kann mit Sulfurylchlorid auch arbeiten ohne zu erhitzen, wenn man mehr davon anwendet. Die Lösung tritt in einigen Tagen (1—8) ein, ohne daß man die Temperatur besonders steigert. Das Sulfurylchlorid kann ganz oder teilweise ersetzt werden durch andere Chloride der Schwefelsäure, Pyrosulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure oder dergl. Vorteilhaft ist es hierbei die Zellulose nicht in lufttrockenem Zustande zu verwenden, bei dem sie etwa bei etwa 110° C. zu trocknen. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Patentklasse 22.)

Belgisches Patent Nr. 252421. Perkins Glue Company, Lansdale, Ver. St. Amer. Verfahren zur Herstellung von Leim. Man setzt ein Alkali, erst in kleinen Mengen zu, etwas, dann in größerer Menge, zu einem Gemisch von Stärke und Wasser. S.

Belgisches Patent Nr. 252122. Perkins Glue Company, Lansdale, Ver. St. Amer. Verfahren zur Herstellung von Leim. Man erhöht die Flüssigkeit der erhaltenen Lösung durch längeres Rühren. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent Nr. 260812 vom 11. VI. 1912. Zus. z. D. R. Patent Nr. 258010. Dr. Leopold Sarason in Berlin-Westend. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden. Es hat sich herausgestellt, daß man die in dem Verfahren des Hauptpatentes (vergl. das entsprechende französische Patent Nr. 448129, Kunststoffe III. Jahrgang, S. 93) verwendeten Lösungen der Alginsäure durch Zusatz von Metallverbindungen verbessern kann, welche wie beispielsweise die molybdänsauren oder wolframsauren Salze das Metall im Anion enthalten. So fügt man z. B. 20 pCt. des Trockengewichtes der Alginsäure molybdänsaures Ammonium zu. Die Masse wird hierdurch viskoser und nach dem Trocknen fester und elastischer, die Verspinnbarkeit wird gesteigert. Natürlich lassen sich derartige Massen nicht nur verspinnen, sondern auch zu Filmen, Films, Überzügen, Imprägnierungen und zu Bindemitteln verarbeiten. S.

Französisches Patent Nr. 451868. Fr. Kuttner. Verfahren zur Herstellung von Kunstseidefäden aus Viskose. Die Herstellung von Kunstseidefäden aus Viskose durch Fällen mit einem Ammoniumsulfatbade ist bekannt, doch ergeben die so erhaltenen Fäden nicht den Erfordernissen der Textilindustrie.

Die vorliegende Erfindung bezweckt, den aus dem Ammoniumsulfatbade kommenden Fäden die Eigenschaften zu geben, die sie zur Verwendung in der Textilindustrie geeignet machen. Zu diesem Zwecke läßt man die Spulen, auf die die Fäden aufgewickelt sind, in einem zweiten Bade rotieren, welches aus einer wässerigen warmen Salzlösung besonders Natriumsulfat, besteht. Die Spulen können statt mit dieser Lösung betropft oder besprüht werden. Man kann als zweites Bad auch eine beliebige anorganische oder organische Säure benutzen.

Französisches Patent Nr. 451913. F. Girard. Spinnvorrichtung mit der man die Biegsamkeit und Plastizität der durch Fällen von Zelluloselösungen erhaltenen Fäden, Fasern oder Filme erhöhen kann. Die allgemein übliche Methode zur Erzeugung von glänzenden Fäden, Films usw. aus Zelluloselösungen besteht darin, daß man die Lösungen beim Austreten aus den Spinnöffnungen in einem geeigneten Bade fällt und die erhaltenen Fäden oder Filme auf Vorrichtungen aufwickelt, die sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit drehen. Handelt es sich z. B. um Fäden, so gehen diese über eine bestimmte Anzahl von Fadenleitern, die zwischen den Spinnöffnungen und den Spulen angeordnet sind und den Zweck haben, die Fäden zu führen und gleichmäßig auf den Spulen zu verteilen. Bei dieser Arbeitsweise nun wird der Faden gewissen ziehenden Kräften ausgesetzt, die mit der Schnelligkeit des Aufwickelns und der Zahl und Lage der verschiedenen Fadenleiter, die auf seinem Wege angeordnet sind, wachsen. Dieser Ausziehen ist schädlich für die Eigenschaften des Fadens, besonders für seine Elastizität und Plastizität. Die vorliegende Erfindung bezweckt nun, diese Schädigungen auf ein Minimum zu reduzieren, dabei aber die Spinn- und Aufwickelgeschwindigkeiten zu erhöhen, also die Produktion der Maschinen zu vergrößern und ein Produkt von bisher unbekannten Eigenschaften zu liefern. Dies wird erreicht durch Einrichtungen und Mittel, die nachstehend beschrieben sind.



Gewöhnlich gehen die Fäden, die aus den Spinnöffnungen a (Fig. 1) kommen, über einen ersten festen Fadenleiter b, der aus einem Glasstab besteht und von da auf einen Fadenführer c, der sich hin und her bewegt parallel zur Achse der Rollen, auf die der Faden sich aufwickelt. Nach der vorliegenden Erfindung wird der Fadenleiter d durch einen Arm e mit der Stange f verbunden, die den Fadenführer trägt, so daß die hin- und hergehende Bewegung, die dem Fadenführer c erteilt wird, auch auf den Leiter b übertragen wird; die Entfernung zwischen d und e bleibt immer dieselbe. Meistens besteht der Leiter b aus einem möglichst dünnen Glasstabe, besser noch aus einem Stabe mit dreieckigem Querschnitt (Fig. 3), der, falls es erwünscht ist, mit kleinen Rollen aus Ebonit, Glas, Porzellan oder anderem Stoff versehen ist, die sich leicht drehen (Fig. 4). Der Fadenführer c besteht aus einer Spitze aus Metall, Glas oder anderem

Stoff, die eine Verdickung c¹ trägt, auf welcher Glasfiber b ruht. Sie dreht sich [illegible] auf dem Teile c¹ des Fibers. Der Faden der über die Säule d geht, erteilt ihr eine Drehbewegung, die fast vollständig die Streckkräfte aufhebt, denen der Faden bei den früheren bekannten Vorrichtungen ausgesetzt war. Dieser Führer mit drehenden Röhre kann in verschiedener Art ausgeführt werden, z. B. wie in Fig. 4 gezeichnet mit einer Kappel, die sich auf einer Kugel f dreht, die sich am Ende des Spitze g befindet. Beim direkten Spinnen wickeln sich die aus den Spinndüsen austretenden Fäden auf Spulen c auf, die Leiter d dient dann nur zur Führung. Man erhält so eine Einrichtung, die die geeignete Spannung gibt, die aber auch die Benützung eines [illegible] Bades erfordert. Dabei ist es schwierig, den Gehalt des Bades genau einzuhalten. Dem läßt sich abhelfen durch die Einrichtung, die in Fig. 7 im Schnitt und in Fig. 8 in Ansicht dargestellt ist. Sie ermöglicht direktes Spinnen mit zwei Bädern, dem unteren Bade d und dem oberen Bade f. Die Fäden, die aus den Düsen m kommen, gehen über die Leiter d und c, die beide dieselbe [illegible] und [illegible] Bewegung [illegible] und wickeln sich dann auf Spulen auf, die in ein geeignetes Bad tauchen. Der Trog f ist dann mit geeigneten Aussparungen f¹ versehen. B.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Belgisches Patent Nr. 242514. M. Duclaux in Mons. Spinnerei oder Düsenträger für Mundstücke zum Spinnen künstlicher Seide aus Zellulose. Auf den [illegible] gegen den [illegible] des Spinnerns sind Spinndüsen abwechselnd in größerer und kleinerer Zahl [illegible]; jede Spinndüse ist abnehmbar, und die Stücke, die mehrere Spindüsen tragen, können um eine vertikale Achse gedreht werden (vergl. D. R.-P. Nr. 254631, Kunststoffe 3. Jahrgang, Seite 32). S.

Belgisches Patent Nr. 242514. W. A. Beatty in Newyork. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man verleibt einen Zelluloseester einem Kondensationsprodukt aus einem Keton und einem geeigneten Phenol ein in Gegenwart eines Lösungsmittels und verdampft, bis man eine Masse von geeigneter Konsistenz erhalten hat. S.

Belgisches Patent Nr. 252906. L. Collardon in Harwell (Engl.). Herstellung von Stoffen mit Zelluloseestern, Kondensaten und anderen Stoffen. Man mischt die Kondensationsprodukte aus einem Phenol oder einem Kresol mit Zelluloseestern oder anderen Zelluloseprodukten und macht das erhaltene Produkt durch Erhitzen unlöslich. S.

Belgisches Patent Nr. 252907. L. Collardon in Harwell (Engl.). Zusammensetzungen mit Kondensaten und deren Herstellung. Man mischt Zelluloseazetat, [illegible] unlöslich macht, oder andere Zelluloseester mit Kautschuk, der viel Harz oder andere Produkte enthält, und mit Schwefel, oder man [illegible] einen anderen Zelluloseester verwendet, [illegible] das Xanthat, und macht das Produkt durch Hitze unlöslich. S.

Belgisches Patent Nr. 252749. W. E. Kenner in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen, die die Eigenschaften von Kautschuk [illegible] Produkte besitzen. Man behandelt pflanzliche oder tierische Öle und Fette mit Halogenen, entfernt die halogenierten Hydrozide, die sich gebildet haben, und erhitzt die Öle oder Fette in Gegenwart von Schwefel. S.

Belgisches Patent Nr. 252431. O. Röhm in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung industriell verwendbarer Kautschukersatzmittel. Fester Acrylsäureester, der durch Polymerisation erhalten ist, wird den bekannten Vulkanisierverfahren unterworfen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1048185. Jonas A. Wendler in Bergenfield (New Jersey). Verfahren zum Herstellen linoleumartiger Estriche oder Fliesen. Man verfolgt einen geeigneten Füllstoff (gebrannten Ton) mit einem löslichen, feuerfesten Bindemittel (Natriumsilikat) und Wasser zu einer plastischen Masse, formt diese und härtet und trocknet sie in einer geheizten Presse. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1054291. James M. Cordey in Los Angeles. Baummasse. Man mischt eine harzhaltige Substanz, Kalk und Baumwollsamenöl. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061923. David J. Ogilvy in Cincinnati (Ohio). Bindemittel zum Herstellen von Kernen (beim Gießen). Gemisch von Erdpech und einem Kernmaterial. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1017005. Charles P. Steinmetz in Schenectady. Verfahren zur Herstellung eines Isoliermaterials. Man mischt gepulverten Talk mit gelöschtem Magnesiumoxyd, schmilzt das Gemisch unter Druck und erhitzt es auf höhere Temperatur. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061423. Christopher Joseph Healy in New York. Verfahren zur Herstellung dünner durchscheinender Platten. Man behelt Harz scheibenweise, [illegible] Achate und formt sodann aus dem Rückstande dünne blattähnliche Platten. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1048466. Jacques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges. Gießeinrichtung zur Herstellung von Zellulosefilms. Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Rohr, das an den Stirnseiten geschlossen, mit schlitzförmigen Zapfen drehbar gelagert ist und einen nach einer Mantellinie zu laufenden Gießschlitz besitzt. Die Zelluloselösung wird aus diesem Schlitz unter Druck herausgepreßt. B.

Amerikanisches Patent Nr. 1012063. Ernest Millens in Hanford (New Jersey). Vorrichtung zur Herstellung hohler Zelluloidgefäße. Die Vorrichtung besteht aus einer Presse mit der festen Platte 24 und der beweglichen Platte 25, welche beide mit Kanälen zur Heizung mittels Dampf oder Kühlung durch Wasser versehen sind und zwischen sich zweiteilige mit einer großen Anzahl parallel nebeneinanderliegender Gravierungen ausgestatteten Formen aufnehmen. Vor jeder Formöffnung ist eine Düse 40 angeordnet, alle Düsen jeder Formenseite sind zu einem Körper vereinigt, der in einer Führung 34 verschoben werden kann, indem ein Exzenter 47 mittels des Griffes 41 gedreht wird. Zur Herstellung der Griffe werden vorgeformte an einem Ende verschlossene Zelluloidröhren in die Formen eingelegt und diese durch Anziehen der Presse geschlossen. Nunmehr läßt man durch die Röhren 37 und 38 Dampf in die Platten 24 und 25, so daß das Zelluloid erweicht, führt hierauf die Düsen 41 in die offenen Enden der Hohlkörper ein und läßt durch die Düsen Druckluft in die Hohlkörper. Haben diese die gewünschte Form erhalten, dann sperrt man die Druckluft ab und läßt an Stelle des Dampfes in die Preßplatten kaltes Wasser einfließen, die das Zelluloid erstarrt ist und die fertigen Gegenstände aus den Formen entnommen werden können. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1050436. Thomas A. Edison in Llewellyn Park (New Jersey). Maschine zum Schneiden von Hartkautschukplatten. Die in Streifen zu zerschneidende Hartkautschukplatte 1 befindet sich auf einem Tisch 2, dessen Hohlraum 3 mit Dampf geheizt wird. Eine auf dem Tisch geführte Leiste 8, die unter der Wirkung eines am Seil 9 angreifenden Gewichtes steht, schiebt die Platte 1 beständig gegen einen Anschlag 11. Das Zerschneiden der Platte erfolgt durch zwei Messer 12, 13, die in einem Block 15 befestigt sind, der mit dem Kopf 16 den auf- und ab beweglichen Gleitschlitten 20 verbunden ist. Während das Messer 12 einen geraden Schnitt ausführt, erzeugt Messer 13 nur in bestimmten Entfernungen voneinanderliegende Ausschnitte, von an denen vorspringende Rippen entstehen, welche auf der Platte 1 längslaufenden entsprechen. Der geschnittene Streifen bleibt beim Aufwärtsgang der Messer 12, 13 zwischen diesen sitzen, bis die zwischen beiden beweglichen Abstreifer den Streifen herunterstößt. Dies erfolgt, sobald einige am Abstreifer vorgesehene Stifte 36 mit ihren Köpfen 37 gegen einen Balken 31 treffen, der an dem unteren Kolben 30 befestigt ist, welcher bei der Aufwärtsbewegung des Kopfes 16 gegen einen festen Anschlagbolzen 33 stößt. Während dieser Bewegung des Kopfes 16 wird ein Arm 40, der am Zapfen 39 drehbar gelagert ist und unter der Wirkung einer Feder 43 steht, unter die Messer 12, 13 geschwungen, indem ein Ansatz am Arm 40 an einem festen Kurvenstück geführt wird. Der geschnittene Streifen fällt dann auf den am Arm sitzende Schale und wird sodann an einen seitlichen Behälter abgegeben. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstseidenindustrie. Dem kürzlich erschienenen Jahresberichte der Handelskammer zu Barmen 1912 entnehmen wir folgende Darstellung:

Von der Ungunst der Mode der Barmer Besatzbranche wurde auch der Verbrauch an Kunstseide im Kammerbezirk stark in Mitleidenschaft gezogen, der schon zum letzten Jahre, im Vergleich zu den Vorjahren, [illegible] [illegible] worden war und im Laufe des Jahres noch mehr herabsank. Es besteht auch gegenwärtig wenig Aussicht für eine Besserung. Der Verbrauch an Kunstseide, der bis vor wenigen Jahren seinen Hauptstützpunkt im Wuppertal, besonders in Barmen hatte, hat sich in den letzten Jahren völlig verschoben. Er ist aber im allgemeinen nicht nur nicht zurückgegangen, sondern, wie die steten Vergrößerungen der Kunstseidenfabriken beweisen, auch gestiegen. Während die Besatzbranche, die das neue Material vor etwa 20 Jahren einführte und es binnen wenigen Jahren allgemein verwandte, auch den Verbrauch zu großer Höhe brachte, lange Zeit

ständiger Konsument der Kunstseide war, haben sich jetzt andere Zweige der Textilindustrie, wie die Strickwarenindustrie im sächsischen Erzgebirge, Krawattenstoffweberei und in letzter Zeit auch die Futterstoff- und Plüschweberei derselben bemächtigt und den Verbrauch nicht nur auf alter Höhe erhalten, sondern noch stetig gehoben. Durch diese Verbrauchsverschiebung ist auch eine Veränderung im Kunstseidenhandel eingetreten. Derselbe hat lange Zeit seinen Mittelpunkt im Wuppertal und wenn auch heute noch ein großer Teil der auswärts verarbeiteten Kunstseide ihren Weg über Barmen nimmt, so ist doch eine erhebliche Abnahme in dieser Beziehung festzustellen. Infolge Verständigung einer Anzahl in- und ausländischer Kunstseidefabriken über den Verkauf ihrer Produkte ist des weiteren der Handel in Kunstseide auch der anderen Verbrauchsländer wesentlich eingeschränkt worden. Diese Verständigung und die erhöhte Verwendung in anderen Zweigen der Textilindustrie hat aber für das Kunstseidengeschäft den Vorzug der Stetigkeit an den [illegible]. Trotz des außerordentlich gestiegenen Konsums im hiesigen Bezirke war das Angebot nicht besonders groß und die Preise nicht unter denen des Vorjahres. Sie zeigten vielmehr teilweise geringe Erhöhung. Im Kampfe der verschiedenen Kunstseiden scheint in Deutschland die aus Nitrozellulose hergestellte Seide endgültig zu unterliegen. Die hohen Herstellungskosten dieses Fabrikates in Deutschland vermögen den Wettbewerb gegen die weit viel günstigeren Bedingungen (billigere Spirituspreise, niedrigere Arbeitslöhne und soziale Lasten) belgischer Fabriken nicht aufzunehmen [illegible]. In den aus Kunstseidenfäden hergestellten Kolfkunstseide, Mützen- und Bänder für Hutfutteren und Hutfournituren war das Geschäft im letzten Jahre auch erheblich geringer als in den Vorjahren und scheint auch in dieser Saison nicht viel besser zu werden, während die aus den genannten Fabrikaten hergestellten Mäntelchen als Ersatz für Tüll- und Band gute Aufnahme gefunden hat, so daß die allerdings begrenzte Produktion in diesem Artikel für die nächsten Monate ausverkauft ist. Für das Jahr 1913 sind ebenso eben die Aussichten für Kunstseide, soweit der hiesige Bezirk in Betracht kommt, günstig. Aber bei dem schnellen Wechsel der Mode kann naturgemäß schnell eine Änderung eintreten, so daß bestimmte Voraussagen für 1913 nicht gemacht werden können. W.

Die französische Kunstseiden-Industrie befindet sich hauptsächlich in Lyon und seiner Umgegend. Die verschiedenen Sorten werden z. B. zu folgenden Preisen verkauft:

Viscose-Seide Mark 5,20 bis 5,60 per Pfund,
Kupferammoniak-Seide ist etwas teurer,
Chardonnet-Seide Mark 5,80 bis 6,30.

Ein großer Uebelstand der Kunstseide liegt ist noch immer deren Beeinflussung durch Feuchtigkeit, was ihre Verwendung doch hinderlich ist. Die Ausfuhr Frankreichs in Kunstseide ist in beständiger Zunahme begriffen; sie betrug

1909 kg 78500, 1910 kg 161700, 1911 kg 179300.

Insbesondere wird in Deutschland viel Kunstseide verwoben und viel Material aus Frankreich eingeführt.

Amtliche Zolltarifauskünfte und Entscheidungen in Deutschland (Fortsetzung.)

Tarifnummer 670. **Zelluloidstreifen.** Zollsatz 16 Mk. für einen Doppelzentner. Einmal gefaltete 1,5 cm breite Streifen aus [illegible] (in der Masse gefärbtem) Papier in Kops aufgewickelt. Die Ware soll als Rohstoff für gewebeartige Erzeugnisse aus Papier Verwendung finden. Sie ist nach der Tarifnummer 670 mit 16 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier- und Pappenwaren" Ziffer 3 und Stichwort „Papier" Allgemeine Anmerkung. Herstellungsländer sind die Vereinigten Staaten von Amerika, Kanada, England, Schweden und Norwegen.

Tarifnummer 651. **Kunstholz** (eine Art Strohpappe). Zollsatz 4 Mk., vertragsmäßig 1,50 Mk. für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller Kunstholz genannte Ware besteht aus ziemlich harten, glatten, schwarzgrauen, ungemusterten, nicht ausgestanzten Tafeln. Nach der durch den vereidigten Handelschemiker vorgenommenen Untersuchung enthält sie 4,1 Prozent Feuchtigkeit, 12,9 Prozent Mineralstoffe (Asche), 32,1 Prozent Harz, 43,2 Prozent Strohfaserstoff. Die Mineralstoffe sind reich an Silikaten (Kieselsäure 8,3 Prozent), die jedoch nicht zugesetzt sind, sondern von dem Rohstoff herrühren. Der Bindestoff ist Harz. Außer Kieselsäure wurden noch gefunden, neben etwas Eisenoxyd und Tonerde, 3,5 Prozent Kalk und 2 Prozent Magnesia. Die Ware ist wahrscheinlich in der Weise hergestellt, daß der mit geringen Mengen Mineralstoffen versetzte Faserstoff zunächst in Pappentafeln gebracht ist. Darauf sind mehrere Papplagen — bei der vorliegenden Probe sechs — mit geschmolzenem Harz stark getränkt und sodann stark zusammengepreßt worden. Hiernach stellt sich die Ware als eine Art Strohpappe dar. Sie ist daher als solche zu behandeln und nach der Tarifnummer 651 mit 4 Mk., vertragsmäßig 1,50 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 2. Durch Pressen gemusterte dergleichen Waren unterliegen nach der Tarifnummer 652 dem Zolle von 16 Mk. für einen Doppelzentner. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 4. Verwendungszweck: Wand- und Deckenbekleidung, Herstellung von Paneelen und Automobilrahmen. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 343. **Bright Ilac Varnish** (Holzteerlack). Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine braune, stark nach Harzgeist (Pinolin) und Harzöl riechende Flüssigkeit, mit dem spezifischen Gewichte von 0,966 bei 15° C., 0,27 Prozent Asche, 37,8 Säurezahl und 94,5 Verseifungszahl. Kreosot oder Kresole waren nicht nachweisbar. Aether oder Weingeist wurden nicht vorgefunden. Die chemische Untersuchung ergab ungefähr 33 Prozent unverseifbares mit Wasserdampf flüchtiges Oel (Pinolin, Siedepunkt 140 bis 230° C.), 15 Prozent unverseifbares nicht flüchtiges Harzöl ohne Mineralöl, 49 Prozent verseifbare organische Säuren, vorwiegend Harzsäuren (mittleres Molekulargewicht 337,5). Auf der Glasplatte trocknete die Probe bei Zimmerwärme in 20 Stunden lederartig fest und gab einen durchsichtigen Ueberzug. Der hohe Gehalt an Harzsäure oder Harz läßt auf einen Harzzusatz schließen. Hiernach handelt es sich um eine Auflösung von Harz in Harzgeist (Pinolin) und Harzöl. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lacke" Ziffer 1. Verwendungszweck: Herstellung von Schiffsbodenfarben und Schiffsfarben aller Art. Herstellungsländer sind England und Schweden. Nach einem im Jahre 1910 von einem Handelschemiker ausgestellten Atteste soll die als Bright Ilac Varnish bezeichnete Ware frei von Mineralöl und Harz sein und keinen Asphalt [illegible] darstellen. Unter Vorlegung dieses Attestes ist wiederholt die zollfreie Ablassung der Ware beantragt und erreicht worden.

Tarifnummer 503. **Wasserdichte Gewebe.** Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die als wasserdichtes Gewebe bezeichnete Ware besteht aus einem auf beiden Seiten mit grüner Oelfarbe überstrichenen, nicht gebleichten weichen Baumwollengewebe, das als Pack- und Verhangstoff verwendet werden soll. Das Gewebe ist gemäß Anmerkung zu 7b zu dem Stichwort „Gewebe" des Warenverzeichnisses unverzollt und als wasserdicht behandelt. Es ist deshalb, da es sowohl als Pack- wie Verhangstoff verwendet werden soll, [illegible] durch Ueberstreichen mit Oelfarbe [illegible] gemachtes Gewebe zu verzollen. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 580. **Wasserdichte Gewebe.** Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht in zwei Lagen eines dichten Baumwollengewebes, die durch eine Zwischenlage einer hellgrauen, schnittfesten Kautschuk enthaltenden Masse verbunden und mit dieser Masse durchtränkt sind. Nach der von der Kgl. Bayerischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern vorgenommenen chemischen Untersuchung ist die zum Verbinden und Verkleben der beiden Gewebelagen verwendete Masse in der Hauptsache aus Schwefelblei, Baryumsulfat und Schwefel zusammengesetzt und enthält außerdem Kautschuk. Oelfirnis und Faktis, Harz oder Wachs konnte nicht nachgewiesen werden. Wegen der Verwendung von Kautschuk ist die Ware als durch Zwischenlagen aus Kautschuk verbundenes Gewebe aus Baumwollgespinst zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 12 Absatz 2. Verwendungszweck: Herstellung von Wagendecken. Herstellungsland ist England.

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Preisausschreibung zur Erlangung eines dauerhaften bzw. Bereifungsmaterials für Motorlastwagen. (Genehmigt mit dem Erlaß Abt. 13, Nr. 3830 vom 1912.) Art. 1. Das k. u. k. Kriegsministerium in Wien setzt einen Preis im Betrage von K 30000 aus, welcher jenem Bewerber zufällt, der unter Einhaltung der nachfolgenden Bestimmungen eine elastische Radbereifung für Motorlastwagen liefert. Art. 2. Der Wettbewerb ist für jedermann offen. Art. 3. Das zur Prämiierung gelangende Reifenmaterial muß bei den Vollgummi ähnlichen spezifischen Eigenschaften, wie Elastizität und Adhäsion, geeignet sein a) durch wesentlich größere Haltbarkeit, oder b) bei gleicher Haltbarkeit durch wesentlich geringere Gestehungskosten, die Vollgummibereifung zu ersetzen und hierdurch den Motorlastwagenbetrieb zu verbilligen. Sein Gewicht darf jenes des Vollgummi nicht überschreiten. Art. 4. Die Bewerber haben bis zu verjüngtem Maße oder in natürlicher Größe gehaltenen Modelle des Fabrikates nebst einer Zeichnung und Beschreibung bis längstens 1. Oktober 1913 bei der k. u. k. Automobilversuchsabteilung in Wien, VI., Gumpendorferstraße 1 einzureichen. Art. 5. Nach Prüfung der eingesandten Modelle bestimmt das Kriegsministerium jene, welche zur Erprobung gelangen und fordert im Wege der Automobilversuchsabteilung die in Betracht kommenden Erzeuger zur Beistellung von Probereifen auf. Je zwei der Probereifen haben gleich dimensioniert zu sein und einschließlich des äußeren Durchmessers den im Art. 6 angeführten Maße möglichst entsprechen. Für die Probereifen, welche der Bewerber binnen acht Wochen nach erhaltener Aufforderung an die Automobilversuchsabteilung abzuliefern hat, wird von der Heeresverwaltung der Betrag von K 1500 vergütet werden. Dieser Preis versteht sich loko Wien, fertig montiert auf einem von der Automobilversuchsabteilung beigestellten Motorlastwagen. Art. 6. Die Erprobung der Reifen wird komparativ mit Vollgummireifen bester Qualität in den Profilen von 850 × 90 × [illegible] und 960 × 150 × 90 durchgeführt und zwar innerhalb eines Jahres. Art. 7. Die Preiszuerkennung erfolgt spätestens 3 Monate nach Ablieferung der Probereifen auf Grund des Ergebnisses der vorstehenden Erprobung. Der Preis fällt jenem Bewerber zu, dessen Fabrikat den unter Art. 3 gestellten Bedingungen am besten entspricht und sich zur Verwendung bei Militärkraftwagen [illegible] eignet. Die Beurteilung dieser Umstände behält sich ausschließlich das Kriegsministerium vor. Sollte die Erprobung nach dem

Gesichtspunkte für die Aufbewahrung von Salpetersäure in gewerblichen Betrieben.

Vorsicht Salpetersäure!

Personalnotizen

Kommerzienrat Kirmeier.

Dr. Fritz Frank, Mitinhaber des bekannten Chemischen Laboratoriums für Handel und Industrie in Berlin W. 35 erhielt von der Jagor-Stiftung einen Forschungsbeitrag von Mk. 3000 — zur Weiterführung einer Arbeit über die Zusammensetzung und Bedeutung der Eiweißsubstanzen im Rohkautschuk und im Kautschuk.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

28g. H. 54 029. Verfahren zur Herstellung von Prägeplatten aus Harzen. — James Hamilton, New York. — 22. IV. 11.

23b. T. 13 262. Verfahren zur Behandlung von Petroleum zwecks Umwandlung in Produkte anderer Art. Augusto Tarlallo u. Georges Renard, Brüssel. — 11. VIII. 10.

39b. O. 7991. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen aus Isopren, seinen Homologen und Analogen. Dr. Iwan Ostromislensky u. Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" Moskau. — 8. I. 12.

39b. W. 38 914. Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Kunstholz durch Pressen einer aus einem Füllstoff, einer geringen Menge eines bestimmten Bindemittels und Wasser bestehenden plastischen Masse. James Aug. Wheeler, Somerset, V. St. A. — 24. I. 12.

12o. K. 50 553. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Zelluloseestern. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 1. 2. 12.

22i. M. 47 163. Binde- und Klebemittel von Lederstoffen bei der Herstellung von Schuhwerk aller Art. August Matthes, Erfurt. — 24. V. 12.

12o. O. 7392. Verfahren zur Herstellung von Isopren und seinen Homologen aus Dipren zu seinen Isomeren und Homologen. Dr. Iwan Ostromislensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" Moskau. — 8. I. 12.

22h. C. 22 897. Verfahren zur Herstellung von Acetylzellulose-lösungen. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. — 10. II. 13.

39b. K. 42 348. Plastikmaschine zur Erzeugung von Zelluloidröhrchen. Fa. Wilhelm Kürth, Barmen. — 12. R. 12.

12o. G. 37 048. Verfahren zur Herstellung von Isopren. Cour Gyrd, Christiania. — 8. VII. 12.

Versagungen:

39b. O. 6717. Verfahren zur Plastizierung von Kautschuk. — 9. IV. 12.

39b. F. 30 355. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. — 11. VII. 10.

39b. F. 30 356. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse; Zus. z. Anm. F. 30 933. — 11. 7. 10.

Erteilungen:

8a. 262 691. Kondiimprägnierungsmischung zum Wasserdichtmachen von Geweben und anderen textilen Flächengebilden mit dickflüssigen Appreturmitteln. Fa. M. Rondsdorfer, Berlin-Weißensee. — 4. V. 12.

8h. 262 832. Verfahren zur Herstellung eines Imprägnierungsmittels mit Hilfe von Viskose und Kautschuk. — Fa. C. Pora, Berlin. — 12. 2. 12.

39b. 262 563. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. — C. F. Boehringer & Soehne, Mannheim-Waldhof. — 29. V. 12.

39b. 262 707. Verfahren zur Herstellung eines Produkts mit den Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. — Dr. Otto Röhm, Darmstadt. — 21. I. 12.

39d. 262 708. Verfahren zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kautschuk u. dgl. — Dr. Gustav Bernstein, Wilna, Rußland. — 27. VII. 12.

39b. 262 709. Verfahren zur Herstellung einer aus Kunstleder, Kunstgummi, Dichtungsmaterial u. dgl. verarbeitbaren plastischen Masse. — John Stuart Campbell, London. — 9. III. 12.

12o. 262 868. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseverbindungen. — Dr. Leo Lilienfeld, Wien. — 25. I. 11.

12o. 262 884. Verfahren zur Darstellung von Hydroxyl; Zus. z. Pat. 241 891. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 26. VII. 11.

Gebrauchsmuster

39a. 558 214. Zelluloidröhrchenbiegemaschine mit schräger Messerschlittenführung. — Alfred Rauschhofer, Krefeld. — 7. VI. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. F. Breinl [illegible], Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. R. Fortis (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker R. Jungblut [illegible], Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl [illegible] (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Eberswalde), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. August 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 15

Kammfabrikation.

Von Eberhard Hübner.

Als Rohstoffe für die Herstellung der verschiedenen Kammsorten können sowohl Naturprodukte wie Horn, Schildpatt, Elfenbein etc. als auch Kunstprodukte wie Hartgummi, Zelluloid und Galalith dienen. Für erstere ist die Herstellung der Kämme im Vergleich zu den Kunstprodukten verhältnismäßig ungünstig, da man bei letzteren das Rohmaterial ganz nach Wunsch und Bedarf in Stärke, Länge, Breite etc. herstellen kann, während man sich bei den Naturprodukten den gegebenen Verhältnissen anpassen muß. Es sind demnach die Verarbeitungsmöglichkeiten bedeutend beschränkter als bei den Kunstprodukten, auch können wir bei ihnen, wenn wir sie auch so vorteilhaft zerschneiden, mehr oder weniger großen Abfall nie vermeiden. Von den Kunstprodukten kommt Galalith für die Kammfabrikation weniger in Frage, da es sich für diesen Artikel wegen seiner Härte und Sprödigkeit, und auch weil es sich nicht gut bearbeiten läßt, wenig eignet; es wurden zwar teilweise auch Kämme aus diesem Material angefertigt, doch ist ein bedeutender Handelsartikel aus ihnen nicht hervorgegangen. Es werden daher bei der Kammfabrikation alle anderen Rohstoffe gegenüber den Kunstprodukten Hartgummi und Zelluloid das Feld behaupten. Tatsächlich hat denn auch die Fabrikation der Kämme einen ungeahnten Aufschwung zu verzeichnen, seitdem sie im Hartgummi und später im Zelluloid Materialien gefunden wurden, die eine ungeahnte Vervollkommnung dieses wichtigen Gebrauchs- und Luxusartikels gestatteten. Die Fabrikation der Zelluloidkämme ist im Verhältnis zur Herstellung von Kämmen aus Hartgummi insofern einfacher, als man die Zelluloidplatten direkt in den gewünschten Stärken von einem Block herunterschneiden kann, während man beim Hartgummi das Material erst durch langwierige Prozesse wie Mischen, Kalandrieren, Pressen etc. anfertigen muß, wozu größere Maschinen erforderlich sind, sogar eine Zinngießerei und ein Zinnwalzwerk [illegible] befindlich.

Die Erkenntnis der Wichtigkeit der Zinnfolie für die Hartgummiwarenfabrikation verdanken wir dem erst vor noch nicht langer Zeit in Dresden als Senior der Kautschukwarenfabrikation verstorbenen Kommerzienrat L. Otto P. Meyer. Die Zinnfolie dient zur Aufnahme des plastischen Hartgummimischung und zu ihrer Umkleidung bei der Vulkanisation. Da die Zinnfolie jeweilig nur einmal verwendet werden kann und ihr Konsum ein verhältnismäßig großer ist, so ist die Selbstherstellung bedeutend sparsamer, obgleich sie auch von den Werken gebrauchsfertig bezogen werden kann.

Fig. 1. Zinnschmelzkessel (Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

Die Herstellung der Folien geschieht aus dem sehr reinen in Blöcken eingekauften Banka-Zinn zunächst durch Schmelzen und Gießen der Blöcke in etwa 1½ cm dicke, 30 cm lange und 25 cm breite Platten. Es ist beim Schmelzen besonders darauf zu achten, daß die Schmelze nicht überhitzt und die Zinnasche recht sorgfältig abgeschöpft wird, um eine ganz feine Folie zu erhalten. Das Gießen geschieht in vorgewärmten eisernen Kugelformen in der bekannten Weise, wobei mit Wasser gekühlt wird. Die so erhaltenen Platten werden

dann auf einem Zweiwalzen-Zinnkalender vorgerichtet und auf einem zweiten Kalender zu ca. 15 m lange, dünne und schmale Streifen ausgewalzt. Dieses Auswalzen geschieht in der Weise, daß man unter Berieselung von Seifenwasser die Zinnplatten durch fortwährendes Engerstellen der Kalanderwalzen immer mehr und mehr streckt. Dann werden die Folien noch zur Erhöhung des Glanzes und der Glätte satiniert und schließlich zu den bei ihrem Gebrauch erforderlichen verschiedenen Größen zugeschnitten.

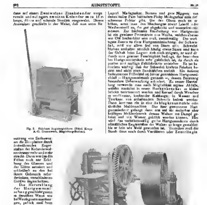


Fig. 2. Fahrbare Registergießform (Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

Fig. 3. Walzwerk zum Vorwalzen (Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

Die Herstellung der Hartgummimischung geschieht genau in derselben Weise wie bei Weichgummimischungen, jedoch muß beim Hartgummi viel größere Sorgfalt auf die Reinheit der zur Verwendung kommenden Materialien gelegt werden. Der zu den Mischungen verwendete, gewaschene Rohgummi muß absolut sandfrei sein, da andernfalls später beim Polieren der Mischung die kleinen Sandkörnchen oder Staubteilchen als scharfkantige Punkte oder als Vertiefungen von dem glänzenden Schwarz der Hartgummifläche abstechen würden. In dieser Beziehung ist die Hartgummifabrikation einer der penibelsten Zweige in der Gummiindustrie. Staubfreie Räume sind daher ebenfalls eine Hauptbedingung. Als Rohgummisorten sind zu empfehlen Para fine, Columbia, Congo-Lapori, Madagaskar, Borneo und gute Niggers, von denen außer Para besonders Pinky Madagaskar eine tief schwarze Politur gibt. Um den Glanz noch zu erhöhen, setzt man den Mischungen etwas Leinöl oder Walratöl zu, das gut abgekocht und wasserfrei sein muß. Zur leichteren Bearbeitung von Hartgummi ist ein gewisser Prozentsatz von Wachs, welches ebenso wie Öl hocherhitzt sein muß, zweckmäßig. Der wichtigste Zusatz zu einer Hartgummimischung, der Schwefel, muß vor allem frei von Säure sein. Schwefelblumen enthalten nämlich häufig etwas Säure und kann der Gehalt beim Lagern sich noch steigern, es wird dadurch eine gewisse Feuchtigkeit bedingt, die besonders bei Hartgummiartikeln sehr gefährlich ist, da durch sie poröse und zackige Fehlfabrikate entstehen. Es ist besonders wichtig, daß der Schwefel höchste Feinheit besitzt und nicht etwa Sandteilchen enthält. Ein äußerst bedeutsames Füllmittel ist ferner gemahlener Hartgummiabfall — Hartgummistaub genannt —, dessen Bereitung besondere Ueberwachung erfordert. Zu seiner Herstellung verwendet man nach Möglichkeit eigene Abfälle, welche zunächst in einem Backenbrecher in kleine Stücke zertrümmert werden und hierauf durch Waschen in verdünnter, kochender Kalilauge, in Wasser und Trocknen von anhaftendem Schmutz befreit werden. Dann kommen sie in eine Schlagkreuzmühle oder ähnliche Mahlmaschine. Das hier gewonnene Hartgummischrot gelangt dann erst auf ein einfaches aber kräftiges Mahlwalzwerk, dessen Walzen mit Dampf geheizt und mit Wasser gekühlt werden können. Hier wird das verhältnismäßig grobe Hartgummikorn durch allmähliches Engerstellen der Walzen so lange gemahlen, bis er fein wie Mehl geworden ist. Trotzdem muß der Staub dann noch durch Ventilieren oder Zentrifugieren in groben und feinen Staub getrennt werden. Bevor jedoch der nunmehr fertige Staub zum Mischen Verwendung findet, wird er noch zur Entfernung etwa vorhandener Eisenteilchen mittels elektromagnetischer Siebe filtriert. Der Füllstoff Kreide und der Farbstoff Goldschwefel (Schwefelantimon) müssen vollständig trocken und möglichst fein gemahlen sein. Der Goldschwefel dient zur Herstellung der rotbraunen Kämme

Das innige Vermengen der einzelnen genau nach dem Rezept (das meist Geheimnis der einzelnen Gummifabriken ist) abgewogenen Bestandteile geschieht auf dem Mischwalzwerk. Dieses besteht aus zwei horizontal übereinanderliegenden und sich mit ungleicher Geschwindigkeit gegeneinander drehenden Walzen, welche aus bestem Schalenhartguß hohl gegossen, mit einer Vorrichtung für Dampfheizung und Wasserkühlung versehen und an der Oberfläche rauh gedreht sind. Eine der Walzen ist in den Ständern verschiebbar gelagert, so daß der Abstand reguliert werden kann. Die innige Vermengung wird dadurch ermöglicht, daß der Kautschuk in den erwärmten Walzen durch das Quetschen und Kneten erweicht und die Fähigkeit annimmt, gepulverte Substanzen aufzunehmen. Ist dann die richtige Wärme der Walzen erreicht, so gibt man zunächst den Rohgummi auf die Walzen; bis er gut durchgewärmt und zu einem glatten Fell ausgewalzt ist, alsdann setzt man die anderen Bestandteile und zuletzt das Oel zu. Das Mischen wird nur so lange fortgesetzt, bis die Füllstoffe im Kautschuk gleichmäßig verteilt sind und die Masse homogen geworden ist, da ein zu langes Walzen der Zähigkeit des Rohkautschuks, dem sogenannten Nerv, schaden würde. Aus dem gleichen Grunde ist ein zu starkes Erhitzen der Mischung zu vermeiden, in welchem Falle müssen die Walzen durch Kühlen auf die richtige Temperatur gebracht werden.

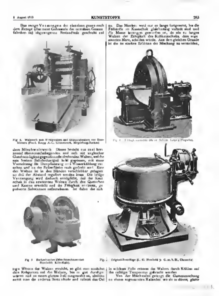


Fig. 4. Walzwerk zum Fertigwalzen und Glänzendwalzen von Zinnblättern (Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau).

Fig. 6. Schlagkreuzmühle [illegible] Leipzig-Plagwitz.

Fig. 5. Backenbrecher (Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk).

Fig. 7. Original-Zentrifuge (E. G. Haubold jr. G. m. b. H., Chemnitz).

Von der Mischwalze gelangt die Gummimischung zu einem sogenannten Kalander, wo sie in dünne, glatte

Platten ausgewalzt und auf einer vor demselben angebrachten Doublervorrichtung, die direkt vom Kalander angetrieben wird, bis zu der für die einzelnen Kammsorten erforderlichen Stärke doubliert wird. Der Kalender besteht aus drei senkrecht übereinanderliegenden

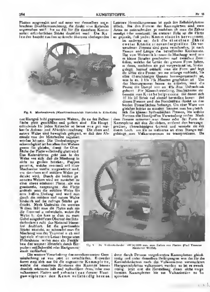


Fig. 6. Mischwalzwerk (Maschinenbauanstalt Humboldt in Köln-Kalk).

aus Hartguß hohl gegossenen Walzen, die an der Ballenfläche glatt geschliffen und poliert sind. Ein Haupterfordernis für jeden Kalander ist ferner eine gut wirkende Anheiz- und Abkühlvorrichtung. Die obere und untere Walze sind beweglich gelagert, so daß ihre Abstände von der Mittelwalze reguliert werden können. Die Umdrehungsgeschwindigkeit ist bei allen drei Walzen genau die gleiche, damit die Oberfläche der Platte vollständig glatt wird. Das Kalandrieren geht nun in der Weise vor sich, daß die Mischung in nicht zu großen Stücken, Puppen genannt, welche eventuell auf einer Mischwalze wieder vorgewärmt sind, von den obern und mittlern Walzen gefaßt wird. Durch die beiden genannten Walzen wird sie zunächst zu einer etwas stärkeren Platte, als wie gewünscht, ausgezogen; die Platte umkreist jetzt die mittlere Walze bis zum halben Umfang und wird nun durch die mittlere und untere Walze hindurch auf die richtige Stärke gedrückt. Nach Umlaufen der unteren Walzen läßt man die Platte sich um die Trommel n aufwickeln, wobei die Welle b, die lose in dem zu einer Gabel ausgebildeten Oberteil des Ständerbockes c ruht, das Material hierauf frei doubliert. Ist die gewünschte Stärke erreicht, so schneidet man die Mischung von der Trommel n ab und legt sie auf einen mit Leinen bespannten Holzrahmen, wobei man ein Festkleben des warmen Materials durch Einpudern mit Schwefel oder Hartgummistaub verhindert.

Die weitere Verarbeitung der unvulkanisierten Gummimischung ist von jetzt ab verschieden. Entweder formt man sich aus ihr die sogenannte Kammplatte, welche die einzelnen Konturen des Kammes bereits deutlich erkennen läßt und vulkanisiert dann, oder man vulkanisiert Platten und arbeitet aus diesen Hartgummiplatten den Kamm vollständig heraus.

Letztere Herstellungsweise ist auch für Zelluloidplatten üblich. Bei den Formen der Kammplatten sind zwei Arten zu unterscheiden, je nachdem ob man die Zähne massiert oder unmassiert. Im ersteren Falle ist die Platte so gepreßt, daß jeder Kamm einzeln hervortritt, im anderen so, daß die einzelnen Zähne zweier Kämme ineinandergreifen. Die verwendeten Formen sind ganz verschieden, je nach Fasson und Längen der betreffenden Kammsorte. Die vom Walzwerk kommende Mischung wird nun in kleine Streifen geschnitten und zwischen Zinnfolien, welche die Größe der ganzen Form haben, u. dann, nachdem sie gut vorgewärmt ist, hineingelegt; hierauf schließt man die Form und legt sie unter eine Presse, wo sie solange verbleibt, bis aller überschüssiger Gummi herausgequetscht ist, was in ca. 1 bis 1½ Minuten geschehen ist. Um das Herauspressen besser zu erzielen, wird die Presse mit Dampf von ca. 4½ Atm. Ueberdruck geheizt. Für Massenherstellung, Staubkämme etc. benutzt man Kniehebelpressen, mit denen sich 16 bis 20 Stück auf einmal herstellen lassen. Bei diesen Pressen sind die Formhälften direkt an den beiden Preßflächen befestigt. Um aber Ware von gleicher Stärke zu erzielen, benutzt man hauptsächlich die kleinen hydraulischen Pressen, bei welche Formen mit Handgriffen Verwendung finden. Nach dem Pressen entnimmt man dieser nebst der Form die Kammplatte mit den Zinnfolien, entfernt den herausgepreßten, überschüssigen Gummi und versieht sie mit einem Loch, um sie zu mehreren an einer Stange aufgehängt zum Vulkanisierraum zu transportieren. Da

Fig. 7. Walzenkalander 450×1100 mm, zum Ziehen von Platten (Paul Troester, Hannover-Wülfel).

diese durch Pressen vorgeformten Kammplatten gleichzeitig und unter denselben Bedingungen wie die für die Kammfabrikation nach der Vulkanisation verwendeten Hartgummiplatten vulkanisiert werden, so ist es zweckmäßig, jetzt erst die Herstellung dieser nicht vorgeformten Kammplatten bis zur Vulkanisation zu besprechen.

Das durch Kalandrieren in Form einer Platte von ca. $1/2$ mm Stärke erhaltene Material wird nun entweder direkt vor dem Kalander maschinell bis zur gewünschten Stärke doubliert und dann mit in Stücken von 1,20 m Länge und ca. 0,60 m Breite geschnitten oder erst in Platten von den angegebenen Dimensionen zugeschnitten und dann die einzelnen Platten mit der Hand doubliert.

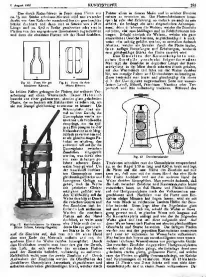


Fig. 10. Form für geschlitzte Kämme.

Fig. 11. Form für doublierte Kämme.

In beiden Fällen gelangen die Platten zur weiteren Verarbeitung auf einen Wärmetisch. Dieser Heiztisch besteht aus einer gußeisernen, absolut glatt gehobelten Platte, die im Inneren mit Heizkanälen versehen ist, um sie mit Dampf gleichmäßig anwärmen zu können. Die Wärmeplatte dient einmal zu dem Zweck, die Gummiplatte weich anzuwärmen, damit dieselbe einspringt, um ein späteres Einspringen bei der Vulkanisation nach Möglichkeit zu vermeiden und so ein gleichmäßiges Fabrikat zu erhalten, das andermal soll auf ihr die Gummiplatte zwischen Zinnfolien eingepreßt werden, was durch eine von zwei Arbeitern geführte schwere Eisenwalze besorgt wird. Um der maschinell doublierten Gummiplatte nun gleichmäßige Stärke und homogenes Gefüge zu geben, muß die Walze mit peinlicher Gleichmäßigkeit geführt werden. Gleichzeitig soll die Walze durch ihren Druck die zwischen Gummi und den Zinnfolien sich befindende Luft entfernen. Werden die einzelnen Platten mit der Hand doubliert, so walzt man eine Platte nach der anderen bis zur gewünschten Stärke in der Weise auf die Zinnfolie auf, daß man mit der einen Hand das eine Ende des Materials anhebt und mit der anderen Hand die Walze darüber hinwegführt. Durch das Hochhalten erreicht man besonders gut den Zweck, die Luft, die sich zwischen den einzelnen Platten und der Zinnfolie befindet, vollständig zu entfernen. Schließlich walzt man die zweite Zinnfolie auf. Durch Aufwalzen der Zinnfolien werden die Oberflächen der doublierten Gummiplatte hermetisch abgeschlossen und erhalten einen hohen gleichmäßigen Glanz, welcher durch

Fig. 12. Kniehebelpresse für Kämme (Heinr. Schiess, Leipzig-Plagwitz)

Politur allein in diesem Maße und in solcher Feinheit schwer zu erreichen ist. Die Plattenfabrikation beansprucht sehr viel Erfahrung, so einfach sie auch zu sein scheint, sie bedingt ein sehr eingeschultes Arbeitspersonal, denn es können die Walzen, welche die Zinnfolie aufrollen, viel zum Mißlingen und zu Fehlfabrikaten beitragen. Sobald nämlich die Walzen, welche ein ganz ansehnliches Gewicht besitzen, ungleichmäßig d. h. ruckweise oder schräg geführt werden, so entstehen dadurch Absätze, welche als Streifen durch die Platte laufen, ferner wellige Vertiefungen und Erhebungen, wodurch eine gleichmäßige Stärke der Platte zerstört wird.

Das Einwalzen der Kautschukplatten zwischen Zinnfolie geschieht folgendermaßen: Man legt die Zinnfolie in doppelter Länge der Kautschukplatte in der Mitte durch scharfen Bruch gefaltet, auf den Wärmetisch und fährt mit der Walze darüber hin, um etwaige Falten und Unebenheiten zu beseitigen. Dann bestreicht man leicht und gleichmäßig die obere, d. h. der Gummiplatte zugewendeten Seite mit wasserfreiem Leinöl, Solaröl, Petroleum, Vaseline oder Terpentinöl und läßt vollständig trocknen. Während des

Fig. 13. Doublierkalander

Trocknens schneidet man die Gummiplatte entsprechend zu, in der Regel 1,20 m lang und 0,60 m breit und legt die Platte auf die eine Hälfte der Zinnfolie auf und zwar so, daß man mit der einen Hand das eine Ende der Platte hochhebt und mit der anderen Hand die Walze darüber hinwegführt. Man erreicht dadurch, daß die Luft zwischen Zinnfolie und Kautschukplatte leicht entweichen kann, so daß Blasen- und Fleckenbildung auf der Hartgummiplatte nach der Vulkanisation ausgeschlossen wird. Nachdem man die Platte zum Einziehen einige Minuten hat liegen lassen, wird sie mit der vom Bruch zu reichenden zweiten Hälfte der Zinnfolie bedeckt. Diese legt über die Bügelwalze glatt auf und zwar so, daß sie, sobald die Walze in Bewegung gesetzt wird, in gleicher Weise sich langsam auf die Kautschukplatte anlegt und von der ihr folgenden Walze glatt und fest auf diese aufgerollt wird. Auf diese Weise lassen sich Platten mit absolut gleichmäßiger Oberfläche und Stärke herstellen. Die fertigen Platten werden nun mit den gepreßten Kammplatten zusammen und zwar am sichersten im Wasserbade vulkanisiert. Man bedient sich hierzu am zweckmäßigsten eines wenn dichten fahrbaren Wasserbassins von genügender Größe. Die zwischen Zinnfolie eingepreßten Hartgummiplatten werden auf den Boden gelegt, als Unterlage dient eine genügend starke, glatte, gehobelte Platte, auf welche man die Platten sorgfältig übereinanderlegt, um Knicke und Krümmungen zu vermeiden. Mehr als 15 bis höchstens 18 Platten von 3 mm Stärke soll man nicht übereinanderstapeln und in einem Bassin vulkanisieren. Da

mit die Platten sich nicht verschieben, bedeckt man sie mit einer gleich großen glattgehobelten gußeisernen Platte. Die gepreßten Kammplatten werden über den am Boden liegenden Platten aufgehängt. Nachdem der Wagen auf diese Weise gefüllt ist, läßt man Wasser einlaufen und zwar mindestens soviel, daß sich alle Platten vollständig unter Wasser befinden und gut von diesem umspült werden. Dann wird er in den Vulkanisierkessel geschoben und dieser geschlossen. Nun läßt man langsam den Dampf einströmen und den Druck allmählich während einer Stunde auf 3½ Atm. ansteigen und hält ihn dann auf dieser Höhe 11—12 Stunden lang konstant. Nach beendeter Vulkanisation läßt man den Dampf ab, öffnet den Kessel, holt den Wagen aus dem Kessel heraus und läßt das Wasser abkühlen, was einige Stunden Zeit erfordert. Nach dem Abkühlen läßt man das Wasser ablaufen, nimmt sämtliche Platten heraus und zieht die Zinnfolie ab, um letztere wieder einzuschmelzen. Man kann hierbei gleich erkennen, ob die Vulkanisation richtig beendet ist, denn sind die Platten zu wenig vulkanisiert, so sitzt die Zinnfolie auf den Platten fest und die letzteren zeigen eine matte schmutzig grünlichschwarze Farbe bei lederharter Beschaffenheit, sind sie aber zu stark vulkanisiert, so sind die Platten glashart und spröde, häufig auch poröse und rissig. Im ersteren Falle läßt sich der Fehler durch eine nochmalige Nachvulkanisation einigermaßen ausbessern.

(Fortsetzung folgt.)

Das Färben des Rohzelluloids.

Von Oberingenieur Eugen Stich in Berlin

Betrachtet man das Musterbuch einer größeren Zelluloidfabrik, so ist das augenfälligste bei den vielen Hunderten von Mustern neben den vielen verschiedenen Farben und Farbennuancen die Eigenart der Färbung selbst. Opake Muster sind von weiß bis schwarz in sämtlichen Farbtönen vorhanden; beispielsweise findet man unter den Lederfarben vielleicht allein 40 Muster in braun verschiedenartiger Tönung. Neben diesen einfarbigen, opaken Mustern sieht man dann solche, die aus Streifen und Punkten in regelmäßiger Reihenfolge zusammengesetzt erscheinen und wiederum andere, die eine ganz unregelmäßige, ebenfalls aus mehreren Farben bestehende Phantasiemusterung aufweisen. Man findet da genaue Imitationen des Elfenbeins, des Mahagoniholzes, des Marmors und anderer Steinarten, des Büffelhorns etc. Dann folgt die große Reihe der Knopfmuster, wie sie jetzt modern sind. Unter den transparenten Mustern zeichnen sich besonders aus die mannigfaltigen Imitationen des Schildpatts, des Horns, des Bernsteins, die verschiedenen Moiréemuster, die Nachahmungen einiger Halbedelsteine etc. Von allen diesen Mustern erscheint naturgemäß das Färben der einfarbigen am einfachsten, wogegen die Methoden der Färbung der mehrfarbigen Phantasiemuster in opak und transparent für den Laien ein tiefes Geheimnis bilden. Tatsächlich erfordert auch die Herstellung dieser Muster eine außerordentlich große und langjährige Erfahrung, sowie die verschiedenartigsten Kunstgriffe. Im folgenden sei es gestattet, auf das Färben des Rohzelluloids und die verschiedenen Musterungen des näheren einzugehen.

Das Rohzelluloid ist an und für sich farblos, und es zeigen die von einem ungefärbten Blocke geschnittenen dünnen Platten bis zu einer Stärke von 1 mm, unter Umständen sogar bis zu einer Stärke von 4 mm keinerlei Färbung, sie sind vollkommen glashell. Dickere Platten jedoch erscheinen dem Auge leicht gelblich; es ist dieser gelbe und dunkle Ton die Eigenfärbung, welche das Rohzelluloid besitzt. Diese Eigenfärbung rührt lediglich von den leichten Verunreinigungen her, welche aus dem Grundstoff des Zelluloids, der Zellulose, nicht vollkommen entfernt worden sind, unter Umständen jedoch kann dieselbe auch durch die verwendeten und nicht ganz farblosen Lösungsmittel — Kampfer und dessen Ersatzstoffe — verursacht werden. Für den Zelluloid-Techniker am günstigsten ist es, wenn er ein vollkommen farbloses Produkt erhalten und verarbeiten kann, er wird dann am leichtesten die eigentlich gewünschten reinen Farbtöne erzielen können. Es ist somit eine in den Grenzen der Möglichkeit und der Rentabilität liegende Farblosigkeit des Zelluloids die erste Grundbedingung zur Herstellung einer gut verkäuflichen Ware, wobei bemerkt sei, daß die Kosten der Fabrikation der Nitrozellulose beziehungsweise des Zelluloids proportional mit dem Grade ihrer Reinheit und der damit verbundenen Farblosigkeit wachsen. Als zweite Grundbedingung ist zu verlangen, daß die Nitrozellulose vor ihrer Verwendung vollkommen von allen Säureresten befreit wird, denn auch nur geringe Spuren von Nitrosäure oder von Essigsäure sind auf die Dauerhaftigkeit des gefärbten Zelluloids und auf die Stabilität der Färbung von größtem Einfluß. Es müssen somit die Grundmaterialien des Zelluloids vor der Fabrikation einer genauen Kontrolle unterzogen werden. Die Kontrolle auf den Säuregehalt ist dabei die schwierigere, es lassen sich die in der Nitrozellulose befindlichen äußerst geringen Spuren von Säure auf chemischem Wege nur schwer und umständlich nachweisen. Der Betriebschemiker begnügt sich deshalb mit der Anstellung sogenannter Trockenproben, welche ihm im allgemeinen eine genügende Sicherheit bieten und zudem den großen Vorzug der Einfachheit besitzen. Dazu nimmt er vor der Verwendung von jedem Faß Nitrozellulose einige Gramm, welche er in einem Glasschälchen während der Dauer von etwa einer Stunde im Trockenschrank der Temperatur von 45—60° C aussetzt. Die Nitrozellulose darf sich in dieser Zeit weder zersetzen noch ihre Farbe ändern. Von der als gut bezeichneten Zellulose werden dann zuerst kleine Probeblöcke angefertigt und von denselben Probeplatten in verschiedenen Dicken geschnitten. Die Beschaffenheit dieser Probeplatten ist maßgebend für die Verwendung des jeweiligen Nitrates. Farblose und sonst fehlerfreie Platten zeigen an, daß das Grundmaterial für Primaware wie Glashell, helles Schildpatt und transparent gefärbtes Zelluloid benutzt werden darf. Material, welches dunkle Platten oder solche Platten, welche noch ungelöste Nitrozelluloseteilchen enthalten, ergibt, wird zur Verwendung für opakes Zelluloid bestimmt. Dagegen werden jene trübe Platten und solche, die einen sogen. holzigen Schnitt aufweisen, der sich durch eine ungleichmäßige Schnittfläche kennzeichnet, überhaupt verworfen; die Nitrozellulose, aus welcher diese Platten hergestellt sind, ist zur Fabrikation von Zelluloid unbrauchbar, da das letztere bei der späteren Verarbeitung ebenfalls keine glatten Oberflächen ergibt und zudem leicht brüchig wird. Auch zeigt dieses Zelluloid als besonderes Charakteristikum eine „blumige" Beschaffenheit, welche daher rührt, daß sich ihm die Farbe auf der Walze nicht gleichmäßig mitteilt.

Fassen wir die Hauptbedingungen noch einmal zusammen, welche der Zelluloidfabrikant an die zu verarbeitende Nitrozellulose stellen muß, so sind es die folgenden: 1. das Nitrat beziehungsweise das aus ihm hergestellte Zelluloid muß klar sein, 2. das Nitrat darf nicht säurehaltig sein, 3. das Nitrat muß ein verhältnis-

mäßig weiches (vom Fachmann „speckig" genanntes) Zelluloid ergeben. Dieser letzte Punkt ist wesentlich abhängig von der Qualität des zum Nitrieren verwendeten Materials. Besondere Anforderungen sind noch an die Farben zu stellen, welche bei der Herstellung des Zelluloids verwendet werden. Vor allen Dingen müssen sie die Eigenschaft besitzen, daß sie weder durch den Fabrikationsprozeß des Zelluloids noch durch die Verbindung mit demselben eine merkbare Veränderung erleiden; ebensowenig dürfen sie selbstverständlich das Zelluloid in irgend einer Weise angreifen, zersetzen usw. Auch müssen sie hinsichtlich ihrer gewissen Temperatur und Druckfestigkeit bestimmten an sie gestellten Anforderungen genügen. Ebenso sollen sie eine ausreichende Beständigkeit gegen den Einfluß von Atmosphärilien besitzen, auch müssen sie sich im allgemeinen durch Spiritus oder Wasser leicht lösen lassen. In Bezug auf Temperatur und Druckfestigkeit sei hier erwähnt, daß die Farben einer Temperatur bis zu 100° C bei einem gleichzeitigen Druck bis zu 30 kg pro Quadratzentimeter ausgesetzt werden und zwar während der Zeitdauer von 6—8 Stunden im Maximum. Diese gewiß nicht geringe Beanspruchung findet beim Pressen des Zelluloids in den Blockpressen statt. Eine noch wesentlich höhere Steigerung des Druckes geschieht jedoch bei dem Polieren von Platten und beim Pressen von Röhren. Der Druck zur Erzeugung der Politur steigt in den hydraulischen Pressen auf 100 kg pro qcm, während der Preßdruck in den Rohrpressen sogar bis 200 kg pro qcm und darüber betragen kann. Allen diesen Beanspruchungen müssen die verwendeten Farben Genüge leisten. Auch dürfen sie sich bei der Behandlung der Halbfabrikate der Platten, Röhren und Stäbe mit Heißwasser von 60 bis 80° C. zum Zwecke des Geradmachens nicht verändern, d. h. das in feuchtem Zustande getrübt erscheinende Material muß nach dem Trocknen die frühere Färbung vollkommen wiedererhalten.

Durch ihre innige Verbindung oder Vermischung mit dem Zelluloid können die Farben auch auf eine gewisse Säurebeständigkeit hin beansprucht werden. Trotz der genauen Kontrollen kommt es doch nicht selten vor, daß in den Nitrozellulosen noch geringe Spuren freier Säure von NHO_3 oder auch Essigsäure auftreten, denen gegenüber sich die Farben bis zu einem bestimmten Grade neutral verhalten müssen.

Das Zelluloid selbst wird durch die Farben in den allermeisten Fällen keine chemische Veränderung erleiden, da es ja gegen Säuren und sonstige chemische Agentien außerordentlich unempfindlich ist. Tritt also ein Umschlag der Farbe ein, so wird derselbe nicht erst in der Zersetzung des Zelluloides zu suchen sein, sondern es werden ihm andere Ursachen zugrunde liegen, welche dann einer nachträglichen Prüfung zu unterziehen sind. Eine genauere Kontrolle wird dann meistens das Resultat ergeben, daß das Zelluloid überhitzt worden ist, daß der Preßprozeß zu lange gedauert hat, oder daß eine ungeeignete Farbe verwendet wurde.

Besondere Empfindlichkeit zeigen alle Farben gegen eine direkte Bestrahlung durch Sonnenlicht. Bisher ist es nicht gelungen, Farben herzustellen, welche dieser Bestrahlung auf längere Zeit widerstehen. Trotz der entgegengesetzten Behauptung der Farbenfabriken und Farbenhändler haben die diesbezüglichen Versuche immer wieder gezeigt, daß bei intensiver Sonnenbestrahlung eine merkbare Veränderung der Farbentöne innerhalb 2—6 Stunden eintritt, auch bei den als vollkommen lichtecht bezeichneten Farben. Es ist somit notwendig, fertige Fabrikate aus Zelluloid möglichst vor Sonnenbestrahlung zu schützen, ebensowenig dürfen die Halbfabrikate in den Lagerräumen der Fabriken dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden.

Von Wichtigkeit bezüglich der Farben, welche für die Zelluloidfabrikation in Frage kommen, sind die folgenden Punkte: 1. das spezifische Gewicht. Dasselbe soll nicht zu schwer sein, da ein leichtes spezifisches Gewicht größere Farbenmengen ergibt. 2. die Färbungsintensität. Die verwendete Farbe soll auch in geringen Quantitäten stark färben. 3. der Preis. Derselbe darf kein zu hoher sein. Das Produkt aus Preis pro kg Farbe und dem Mengen- oder Gewichtsverhältnis vom Zelluloid zur Farbe darf den Verkaufspreis des Zelluloids nicht ungünstig beeinflussen. 4. Reinheit. Die Farben dürfen keine Beimengungen von Salzen etc. enthalten. Dann kommen noch die bereits oben erwähnten Punkte, also 5. Beständigkeit gegen Säuren, 6. Beständigkeit gegen Temperaturen bis zu 100° C und Drücke bis zu 200 Atmosphären, 7. Beständigkeit gegen Einfluß der Atmosphärilien. Als 8. sei noch erwähnt, daß nicht lösliche Farben sich wenigstens leicht in der Farbmühle oder der Kollermühle anreiben lassen müssen.

Bezüglich der Beimengung von Farben als Beschwerungsmittel des Zelluloides sei hier bemerkt, daß die früher des öfteren geübte Praxis, verschiedenen Zelluloidsorten möglichst viel billige Farbe beizumengen, verlassen worden ist. Die Fabrikanten der Fertigwaren schreiben in den allermeisten Fällen das spezifische Gewicht der Rohware vor, welches nicht über 1,4—1,5 gehen darf. Metalloxyde und Erdfarben, welche als Massenfarben zur Verwendung kommen, haben ein hohes spezifisches Gewicht und können daher dem Zelluloid nur bis zu einem gewissen Prozentsatz zugesetzt werden. Von der Verwendung anderer früher gebräuchlicher Zusätze wie Knochenmehl, Schwerspat etc. ist man überhaupt abgekommen, da dieselben die Qualität des Zelluloids zu ungünstig beeinflussen und es brüchig und mißfarbig machen.

Die von der Zelluloidindustrie in Deutschland hauptsächlich gebräuchlichen Farben sind die folgenden: 1. Farben von Leopold Cassella & Comp. Frankfurt a. M.

Farbe
Chrysoidinkristalle
Chrysoidinpulver
Manchesterbraun
Spritblau B.
Spritblau III R
Methylviolett
Brillantgrün, Kristall extra
Lackschwarz 4521 J
„ C
Safranin S No. 150
Rhodamin B extra

2. Farben der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

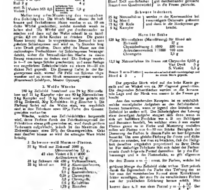
Viktoriablau B, konz. 21770, Methylviolett B, konz. 12246, Brillantgrün extra konz., Neufuchsin, Kristallviolett B, Nigrosin S. B. spritl. Neutralnigrosin N, Safranin FF extra, Rhodamin B extra.

Weitere Farben sind:

Zinkweiß, Cobaltblau, Zinnober, Chromgrün, Ruß, Ultramarinblau, Vesuvin, Phloxin, Cererot, Chromgelb, Aluminiumbronze, Roccelin, Naphthalingelb, Carminlack, Orangegelb, Gelbfür, Kastanienbraun.

Die meisten der vorgenannten Farben können sowohl allein als auch gemischt gebraucht werden und lassen sich in Wasser und Alkohol gut lösen. Eine Ausnahme davon bilden selbstverständlich Mineralfarben und Metalloxyde.

Im nachstehenden sei eine Reihe Rezepte angeführt, um einen Begriff der Farbenmenge zu geben, welche dem Zelluloid beigegeben werden. Dieselben mögen gleich dazu dienen, die Herstellung der Marmorierungen zu veranschaulichen.



1. Schildpatt für $2^1/_2$—3 mm Platten

80 kg Celluloid ohne Farbe,

65 kg hellbraune Masse mit	65 kg dunkelbraune Masse mit
S. violett 5 g	[illegible] g
Van Dyk 15 g	24 g
Chrysoidin 5 g	[illegible] g
Violett 4 R 0,25	0,25 g
Ruß 2 g	4 g
statt S. Violett } Violett MB 0,5 { bei höheren Tönen (gelben, Rötlichen) zu verwenden	0,8 g

Melierung oder Musterung der verschiedenen Schildpatte. Die blonde Masse ebenso die hellbraune und dunkelbraune Masse werden in ca. 10 cm dicken Würfel geschnitten, welche ziemlich weich zu halten sind. Die Würfel sind gut durcheinander zu mischen und dann auf der Walze schnell in ca. handgroße, 4,5 cm dicke Kuchen zu drücken. Die ganze Masse kommt dann in vorgewärmtem Zustand in eine geheizte Schubpresse und wird ca. $^1/_2$ Stunden lang unter Druck gehalten. Dann wird die Masse aus den rechteckigen Preßschlitten der Schiebepresse herausgedrückt, wobei die herausfließenden Bänder zu einem Strang zusammen zu drehen sind. Die Stränge werden in 6—8 cm langen Stücken geschnitten und unter Beilage von ungefärbten Zelluloidwürfeln zu einem 10—20 cm dicken Fell gepreßt. Die Pressung findet in der Etagenpresse statt, worauf die Felle mit Spiritus abgewaschen und zu einem Block zusammengepreßt werden. (Französisch Schildpatt, Muster Gynnas).

2. Weiße Wäsche

100 kg Zelluloid bestehend aus 79 kg Nitrocellulose und 21 kg Kampfer oder aus 80 kg Nitrocellulose 5 kg Kampfer und 15 kg Monol werden gefärbt mit 10 kg Zinkweiß, 30 g Kobaltblau 16 g Zinnober b. Die Färbung findet auf den Walzen statt, wie ersichtlich sind in dem Fabrikate etwa 10% Farbe des Gesamtgewichts vorhanden.

Wäsche, welche aus Zelluloidabfällen hergestellt wird, deren Farbton durch den Fabrikationsprozeß der Fabrikation etwas gelb geworden ist, wird durch größeren Farbezusatz aufgebessert, jedoch ist das Maximum des Zinkweißzusatz etwa 20% des Gesamtgewichts. Geht man darüber hinaus so wird die erzeugte Ware leicht brüchig.

3. Schwarz-weiß Marmor-Platten.

78 kg Weiß mit Zinkweiß 2000 g,
Ultramarinblau 2,8 g,
d2 cbm Violett 4 R 1 : 4000
Anilinschwarz 0,7 g

35 kg Schwarz mit 450 g Vulkanschwarz,
35 kg blond mit 105 g Aluminiumbronze,
70 g Zinkweiß,
2,8 g Kastanienbraun,
0,28 g Chromgrün,
3,5 g Chromgelb,
0,5 g Kobaltblau
1,75 g Zinnober

Musterung

35 kg Weiß } in 1 mm Platten
35 kg Schwarz } anzuwenden,
9 Platten weiß } werden abwechselnd aufeinandergelegt und in
9 „ schwarz } 8—9 mm starke Platten zusammengedrückt,
35 kg Weiß } erhalten Schild- { Platten von
35 kg Blond } pattmusterung { 8—9 mm Dicke

Alle Platten in Würfel geschnitten und gut durcheinandergemischt und in die Blockpresse gebracht.

Export Schildpatt (Japan).

Für 5 mm Platten 70 g Nitrozellulose, für Blond mit 1,25 g Blondingelb, 79 g Nitrozellulose für Braun mit
Chrys. 132 g,
Van Dyck 62 g
Violett MB 14,5 g,
Violett 4 R 21,5 g

Musterung

Blond 2×8 mm-Scheiben } gut durcheinander gemischt
Braun 6 mm Quadratwürfel } in die Presse gebracht.

Schwarz lederhart.

25 kg Nitrozellulose
12 kg Monol
12 kg Ol. Ricin.
5 kg Kampfer
} werden in der Knetmaschine bei zweimaligem Oelzusatz geknetet und dann in die Blockpresse gebracht.

Horn für Stäbe

125 kg Nitrozellulose (Massellösung) für Blond mit

Zinkweiß	27 g
Chrysoidinlösung 1 : 1000	550 ccm
Antrachenonviolett 1 : 1000	910 ccm
Chromgrün	2,8 g

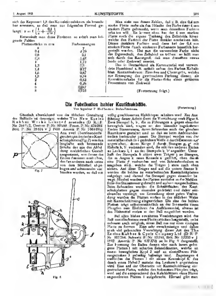
12,5 kg Nitrozellulose für Braun mit Chrysoidin 0,625 g
Van Dyck 3 g
S. Violett 0,3 g

Braun 2 mm-Platten } werden abwechselnd aufeinandergelegt und
Blond 4 5 „ } zu einem Block gepreßt.

Der gepreßte Block wird auf die hohe Kante gestellt und im Winkel von ca. 30° diagonal geschnitten. Die diagonalen Schnittflächen werden in die horizontale Lage und der Block von neuem in die Pressen gebracht.

Aus den vorstehenden Rezepten ist es ersichtlich welche mannigfache Aufgaben an den Zelluloidfabrikanten herantreten, wenn er irgend eine Imitation aus Zelluloid herstellen soll. Die Schwierigkeit der Lösung einer derartigen Aufgabe steigert sich dann wenn es sich um halbklare Produkte wie z. B. um Schildpatt und Bernstein handelt, bei welchen etwa 3 mm starke Platten genau so in Farbe und Musterung ausfallen sollen wie Platten von 6—10 mm Stärke. Bezüglich der Dosierung der Farben in diesem Falle sei hier folgendes bemerkt: Um eine gleiche Färbung für dünne und dicke Platten zu erzielen, hat man zu beachten, daß die Helligkeit derselben umgekehrt proportional zu ihrer Dicke ist. Für einfarbige Fabrikate läßt sich daher der Farbenzusatz durch folgende Formel darstellen. Ist y die Farbenmenge und n die Plattendicke, so gilt allgemein für den Zusatz $n = \frac{1}{y}$: const. für Farben, welche bei größerer Menge das Zelluloid nicht trüben. Tritt jedoch durch die Eigenschaft der Farbe eine Trübung ein, so hat man der vorstehenden Formel einen Korrektionsfaktor zuzufügen, den man für die verschiedenen Farben aus der praktischen Erfahrung heraus erhält. Man kommt dann z. B. aus einer Formel $y = \frac{1}{x} + \frac{0,1}{e^1}$. Der Exponent von e kann natürlich beliebig werden, wird aber immer größer wie 1 sein. Abhängig ist er auch von der Beschaffenheit der Nitrozellulose. Ergibt dieselbe ein etwas getrübtes Zelluloid, steigt der Exponent.

Im allgemeinen wird man die Trübung, welche das Zelluloid durch den Farbenzusatz erleidet, vernachlässigen, besonders dann, wenn es sich um Anilinfarben handelt, die meistens nicht in so großen für die Trübung in Betracht kommenden Mengen zugesetzt werden. Häufiger aber wird man gezwungen sein, die bei dickeren Platten auftretende Trübung des Zelluloids selbst zu berücksichtigen. Für normale Produkte hat



sich der Exponent 1,8 des Korrektionsfaktors als brauchbar erwiesen, so daß man zur folgenden Formel gelangt $y = f\left(\frac{1}{x} + \frac{0,1}{n\,\omega}\right)$

Entwickelt man diese Funktion, so erhält man folgende Zahlen.

Plattenstärke in mm	Farbenmengen
x	y
0,4	3,29
0,6	2,1
0,8	1,48
1	1,12
1,2	0,9
1,4	0,77
1,6	0,67
1,8	0,59
2	0,53
4	0,26
6	0,167
8	0,125

Man sieht aus diesen Zahlen, daß z. B. eine 0,4 mm starke Platte mehr als das 10fache der Farbe einer 4 mm starken Platte gebraucht, wenn man denselben Farbton erhalten will. Es kommt eben bei der 4 mm starken Platte noch die eigene Trübung des Zelluloids hinzu, welche den Farbton der Platte dunkler erscheinen läßt. Dieser dunklere Farbton muß dann bei der 0,4 mm starken Platte durch stärkeren Farbensatz künstlich hergestellt werden. Hat man die verwendete Farbe nicht die Eigenschaft, das Zelluloid zu trüben, so hilft man sich durch den Kunstgriff, daß man derselben etwas Soda oder Zinkweiß zusetzt.

Das in Deutschland als Kammaterial viel verwendete Hornblond z. B. enthält neben den Farben Kobaltblau, Kastanienbraun, Zinnober und Chromgrün, welche zur Erzeugung der gewünschten Färbung dienen, als Korrektionsfarbe für die Plattendicke einen größeren Prozentsatz von Zinkweiß.

(Fortsetzung folgt.)

Die Fabrikation hohler Kautschukbälle.

Von Ingenieur P. Hoffmann, Berlin-Friedenau. (Fortsetzung.)

Gänzlich abweichend von der üblichen Gestaltung des Ballteils ist diejenige, welche The New Eccles Rubber Works Limited anwenden (D. R. P. Nr. 244932, Österr. P. Nr. 50188, Franz. P. Nr. 424044, Brit. P. Nr. 25634 v. J. 1910, Amerik. P. Nr. 1004094). Aus zwei übereinanderliegenden quadratischen Kautschukplatten (Fig. 7) werden längliche sich kreuzende Stücke der aus der Abbildung ersichtlichen Gestalt ausgestanzt, von denen die Enden des einen nach oben, die des anderen nach unten von dem Mittelteil abgebogen und miteinander verbunden werden, so daß ein völlig geschlossener Hohlkörper erhalten wird. Zur Ausführung dieser Arbeit dient die Vorrichtung nach Figur 8. Zwei Stempel b, b, die in Führungen a gegen einander beweglich sind, tragen an den einander zugekehrten Enden Stanzmesser, deren Schneiden nach der gleichen Raumkurve gestaltet sind, so daß sie beim Aufeinandertreffen ineinander passen. Die Stempel werden von der mittels Handhebels c gedrehten Welle d durch Exzenter e, e' angetrieben, deren Ringe f durch Stangen g, g' mit Hebeln h, h' verbunden sind, die mit den anderen Enden an Lenkern l, l an den Stempeln b b' angreifen. Unterhalb des Stempels b sitzen zwei Träger j an Stangen, die in Augen k eines Konsols a geführt, oben durch eine Platte j' verbunden und von Schraubenfedern m umgeben sind, welche die Träger j stets nach oben ziehen. Auf diese Träger und auf die untere Stanze b werden die beiden zu verarbeitenden Kautschukplatten aufgelegt und darauf die Stempel gegen einander bewegt. Hierbei werden die Platten zunächst in die Muldenform der Stanzmesser gebracht und sodann ausgeschnitten. Beim Schneiden werden die Schnittflächen der Kautschukplatten gegen einander gedrückt und daher miteinander vereinigt. Zur Erreichung einer guten Verbindung wurden die Platten vorher in der üblichen Weise mit Kautschuklösung eingestrichen. Die eine der beiden Platten trägt selbstverständlich an der Innenseite einen Pfropfen zum Einführen des Aufblasmittels, ebenso ist das Blähmittel vorher in den Ball eingeführt worden.

Bei allen bisher erwähnten Vorrichtungen wird der Ball aus mindestens zwei Plattenstücken hergestellt, es ist indessen auch möglich, einen Ball aus nur einer einzigen Platte zu formen. Eine sehr zweckmäßige und daher auch viel gebrauchte Vorrichtung dieser Art der The Eccles Rubber & Cycle Company Ltd. (D. R. P. Nr. 105264, Schweiz. P. Nr. 15593, Brit. Nr. 13235 v. J. 1897, Amerik. P. Nr. 637372) ist in Fig. 9 dargestellt. Zur Formung des Balles dienen vier nach innen gebogene Platten 1 mit scharfen Schneidkanten, welche an einem beweglichen Kopf 2 und an einstellbaren Führungsstücken 3 gelenkig befestigt sind. Zugstangen 4 verbinden die Platten 1 mit einem Kreuzkopf 5, der durch einen Hebel 7 mittels des Lenkers 6 angetrieben wird. Eine auf der Oberseite mit Kautschuklösung eingestrichene Platte, welche den bekannten Pfropfen trägt, wird auf die entsprechend den Kelchblättern einer Blume angeordneten Platten 1 aufgebracht. Hierauf gibt man

Fig. 7

Fig. 8

das Blähmittel auf die Platte und bewegt die Platten 1 durch Herabdrücken des Hebels 7 gegeneinander, bis sie völlig aneinander schließen. Hierbei wird die Kautschukplatte entsprechend der Gestalt der Stücke 1 gebogen, zu einem Beutel zusammengefaltet und das überflüssige abgeschnitten, wobei die Schnittkanten zusammengedrückt und demgemäß miteinander verbunden werden. Beim Anheben des Hebels 7 öffnen sich die Platten 1, so daß der zur Vulkanisation fertige Ball herausgenommen werden kann.

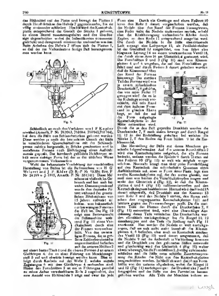


Fig. 9.

Schließlich sei noch das Verfahren von I. F. Kepler erwähnt (Amerik. P. Nr. 762063, 762064, 768943, 768944), bei dem die Bälle aus Schlauchstücken gebildet werden. Diese werden je nach der besonderen Gestalt der Bälle in verschiedener Querschnittsform mit der Schlauchpresse nahtlos hergestellt, in Stücke geschnitten und in metallenen Formen nach Einbringung eines Aufblähmittels gepreßt. Der hierdurch gebildete Hohlkörper erhält seine richtige Form bei der in der üblichen Weise vorgenommenen Vulkanisation.

Wohl die bekannteste Vorrichtung zur maschinellen Herstellung von Bällen ist die Ballmaschine von H. G. Weigert und J. P. Rider (D. R.-P. Nr. 95304, Brit. P. Nr. 24169 v. J. 1895, Amerik. P. Nr. 551741). Diese Maschine ist vielfach im Gebrauch und hat sich bewährt. Dementsprechend wurde das deutsche Patent während der gesetzlichen Höchstdauer von 15 Jahren aufrecht erhalten, was bekanntlich nur bei wenigen Patenten der Fall ist. Die Fig. 10 zeigt eine Seitenansicht der Ballmaschine, während Fig. 11 einen Vertikalschnitt durch eine der Formen veranschaulicht. Von den zweiteiligen Formen, die in größerer Zahl nebeneinander angeordnet sind, befinden sich die unteren Hälften 2 auf einem festen Tisch 1 und die oberen Formen 3 an einem Gleitkörper 4, der an einer Führung am Maschinengestell 5 auf und abwärts bewegt werden kann. Dies erfolgt durch Kurbeln auf der Welle 7, welche mittels Zugstangen 6 mit dem Gleitkörper 4 verbunden sind. Hinter den Formhälften 2 ist ein in Führungen parallel zu seiner Achse verschiebbares Rohr 8 angeordnet, das eine Anzahl von Hohlnadeln 9 trägt und zwar für jede

Fig. 10.

Form eine. Durch ein Gestänge und einen Fußtritt 10 kann das Rohr 8 derart vorgeschoben werden, daß die Nadeln über den Rand der Formen hinwegtreten, eine Feder zieht die Nadeln stufenweise zurück, sobald eine die Rückbewegung verhindernde Klinke durch Zapfen an dem Rade 11 entsprechend ausgelöst wird. Die durch die Nadeln in die Bälle einzublasende Luft erzeugt eine Luftpumpe 12, als Preßluftbehälter ist der Gestellteil 13 ausgebildet, von hier führt eine biegsame Leitung 14 zu einem umsteuerbaren Ventil 15, das durch einen Arm 16 am Gleitstück 4 gesteuert wird. Die Formhälften 2 und 3 (Fig. 11) sind von Klemmplatten 4 und 6 umgeben, die auf den Formhälften geführt sind und durch Federn 5 derart gehalten werden, daß der Klemmrand über den Rand der Formen hinausragt. Der mittlere Teil der Formen wird von je einem zylindrischen Druckstück 7, 8 gebildet, das von einer Feder 10 getragen wird, die es in der Ruhelage soweit verschiebt, daß sein Rand mit dem äußeren Formrand in gleicher Ebene liegt, so daß die auf die Form aufgelegte Kautschukplatte in der Mitte unterstützt wird.

Fig. 11.

Durch die in den Ball gepreßte Druckluft werden die Druckstücke 7, 8 nach außen bewegt und durch Riegel 11, 12 in der Endstellung gehalten, bei welcher die Stücke 7, 8 den Boden der Form bilden. 9 ist die Einblasenadel.

Die Herstellung der Bälle mit dieser Maschine geschieht folgendermaßen: Auf die unteren Formhälften 2 wird eine Kautschukplatte aufgelegt, die alle Formen bedeckt, sodann werden die Nadeln 9 durch Treten auf den Fußtritt 10 (Fig. 10) so weit wie möglich vorgeschoben. Nunmehr bringt man über jeder Formhöhlung auf den Kautschuk das erforderliche Quantum eines Aufblähmittels, z. B. etwa in Form einer Paste, legt eine zweite Kautschukplatte auf die der ersten gleich, nur muß man von beiden die Verschlußpfropfen tragen, und senkt das Gleitstück 4 (Fig. 10), so daß die Klemmplatten 4 und 6 (Fig. 11) zusammentreffen und den Kautschuk ringsum festklemmen. Hierauf wird das Ventil 15 derart umgestellt, daß Druckluft aus der Kammer 13 zum Rohr 8 und den Nadeln 9 strömt, den Raum zwischen den eingespannten Kautschukplatten füllt und letztere gegen die Formwandungen preßt. Da die mittleren Teile der Platten durch die Druckstücke 7, 8 (Fig. 11) unterstützt sind, wird eine übermäßige Ausdehnung dieser Teile vermieden. Die Druckstücke werden allmählich zurückgedrängt, bis die Riegel 11, 12 einschnappen und die Teile die Stellung nach Fig. 11 einnehmen. Nun werden die Nadeln so weit zurückgezogen, daß sie sich nicht mehr innerhalb der Klemmplatten 4, 6 befinden, aber noch im Kautschuk stecken. Das Ventil 15 (Fig. 10) wird derart umgesteuert, daß die Nadeln 9 mit der Außenluft in Verbindung kommen und die Druckluft aus den geformten Bällen entweicht, und gleichzeitig wird das Gleitstück 4 (Fig. 10) weiter abwärts bewegt, bis die Formhälften 2, 3 völlig aufeinander schließen und die Bälle unter scharfer Zusammenpressung der Ränder der Naht aus den Kautschukplatten ausgeschnitten werden. Schließlich wird die obere Formhälfte von der unteren abgehoben, wobei die Riegel 11 und 12 (Fig. 11) zurückgezogen, die Druckstücke 7 und 8 freigegeben und die Bälle aus den Formteilen herausgehoben werden. Alle Teile der Maschine kehren an-

mit wieder in ihre Anfangsstellung zurück, so daß nach Entfernung der geformten Bälle und der von den Kautschukplatten übrig gebliebenen Abfälle die Arbeit fortgesetzt werden kann. Die Maschine arbeitet völlig selbsttätig, sie kann derart eingetrieben werden, daß der Gleitkopf mit der oberen Formhälfte nur so lange in seiner obersten Stellung verbleibt, als zum Entfernen des verarbeiteten und zum Einlegen des neuen Materials erforderlich ist. Die Klemmplatten 4, 6 (Fig. 11) können durch elastische Scheerringe ersetzt werden, die in Ringnuten der Formplatten 2, 3 befestigt sind. Da beim Zurückziehen der Aufblasenadeln die Druckluft nicht vollständig entweicht, sondern der Druck im Ball nur soweit sinkt, daß ein Platzen der Bälle nicht stattfinden kann, macht sich jede Undichtheit der Naht bemerkbar, indem beschädigte Bälle einfallen. Sie können demgemäß vor der Vulkanisation ausgeschieden werden, so daß die Kautschukmasse ohne weiteres wieder verarbeitet werden kann.

Nach einem gänzlich anderen Verfahren arbeitet die Ballmaschine von H. Beretolli und E. Meyer (D. R. P. Nr. 130872, Oesterr. P. Nr. 5576, Brit. P. Nr. 1144 b v. J. 1901, Amerik. P. Nr. 689157). Hierbei wird der Ball aus einem zylindrischen Teil gebildet, der oben und unten durch je eine schwach gewölbte Platte abgeschlossen wird. Da zur Verbindung der Platten mit dem Mittelteil an diesem Außenflanschen vorhanden sein müssen, wird der zylindrische Körper aus zwei Platten geformt, die durch Innenflanschen verbunden sind. Ein solcher Körper ist in Figur 12 dargestellt. Der Mittelteil besteht aus zwei Zylindern a, a^1 von der halben Höhe des Ganzen, sie besitzen am einen Ende Innenflanschen zur Verbindung miteinander und am anderen Außenflanschen, an denen die Bodenplatten b, b^1 befestigt sind. Ein derartiger Körper schließt sich mehr an die Kegelgestalt an als die sonst üblichen Ballwerkstücke, so daß eine übermäßige Dehnung einzelner Teile vermieden wird.

Fig. 12.

Die Herstellung der Werkstücke erfolgt mittels einer Matrize, die abwechselnd mit zwei Paar Stempeln zusammenarbeitet. Das erstere Paar ist aus Fig. 13 zu ersehen, die die Vorrichtung im Vertikalschnitt zeigt. Beide Stempel d sind gleich ausgebildet und werden von entgegengesetzten Seiten in die Matrize c hineingedrückt, wozu irgend eine Presse benutzt werden kann. Vorher werden zwei Kautschukplatten n^1 auf und unter die Matrize gelegt und aus diesen schneiden die Kanten e je eine kreisförmige Scheibe n^1 aus. Beim weiteren Eindringen der Stempel in die Matrize schieben diese die ausgestanzten Scheiben c^1 vor sich her, bis die Kanten n sich auf den ringförmigen Boden f aufsetzen. Nunmehr gehen die Stempelteile g allein vorwärts, indem die zwischen ihnen und den äußeren Ringen vorgesehenen Federn h zusammengedrückt werden. Die Scheiben c^1 erhalten demgemäß die Gestalt a^1 und schließlich werden die Bodenteile der gebildeten becherförmigen Stücke durch die nach außen abgeschrägten Kanten i an den

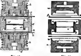


Fig. 13. Fig. 14.

Rändern zusammengepreßt, gleichzeitig aber aus beiden kreisrunde Stücke herausgeschnitten, da die Kanten i innen scharf ausgebildet sind. Bei der letzten Arbeit der Teile g werden die auszuscheidenden Stücke zwischen den zentralen, auf Federn l ruhenden Kolben k gehalten. Nunmehr werden die Stempel d aus der Matrize n herausgezogen, so daß nur der zylindrische oben und unten mit Flanschen versehene Ballteil zurückbleibt. Hierauf bringt man auf beide Seiten der Matrize neue Kautschukplatten auf (b^1 Fig. 14) und führt zwei Stempel m ein. Die Kanten n dieser Stempel schneiden zunächst wieder kreisrunde Scheiben aus, die unter dem Druck der im Innern der Matrize eingeschlossenen Luft nach außen gewölbt werden und endlich beim Auftreffen der Kanten o rückseitig mit den Flanschen des zylindrischen Mittelteils durch Pressung verbunden werden. Das Aufblähmittel wird natürlich auf eine der beiden Platten b^1 aufgebracht, von denen eine auch den beklebten Pfropfen trägt. Bei gleichzeitiger Anwendung mehrerer Matrizen und Stempel können auch mehrere Bälle zu gleicher Zeit hergestellt werden. Diese können infolge der in ihnen eingeschlossenen Luft leicht durch Drücken auf Dichtheit geprüft werden.

(Schluß folgt.)

Referate.

Dr. Gustav Bonwitt, Die Fabrikation photographischer Films (Photographische Industrie 1916 S. 658, 421, 437. Zelluloid-Industrie 1916 S. 155, 166, 171).

Die Zerbrechlichkeit der photographischen Glasplatten war ein Hauptübelstand für ihre Verwendung in der Photographie; man suchte daher frühzeitig einen transparenten Ersatz zu finden, welcher genügend haltbar und transportfähig war. So versuchte man Unterlagen aus gehärteter Gelatine, die sogenannten „Gelatine“ und „Tannatin“-Films, welche von den „Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering“ hergestellt wurden, ferner Films aus Glimmer u. a. m. für diese Zwecke zu verwenden. Im Jahre 1881 empfahl Parkes in der Pariser Photographischen Gesellschaft Unterlagen aus Kollodium bzw. Zelluloid für photographische Zwecke. Es dauerte aber eine geraume Zeit, bis sich die Großindustrie mit Erfolg diesem neuen Fabrikationszweige zuwandte. An erster Stelle ging Amerika vor, wo Carbutt diese Fabrikation ebenfalls aufnahm, später Eastman in England Blair u. a., ferner in Deutschland die Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation u. a. m. diesen Artikel. Heutzutage kommen praktisch nur Films aus Zelluloid und Zelluloid-Ersatzstoffen in Frage. Doch findet wir auch hier und da Kollodiumfilms in Anwendung, speziell dort, wo an ihre Reißfähigkeit keine großen Anforderungen gestellt werden. In neuester Zeit geht man von den Films, welche als Grundsubstanz Nitrozellulose enthalten, weg zu Leibe, weil diese als für Kinozwecke benutzt werden, die große Feuersgefahr, die in der Nitrozellulose liegt, außerordentlich mehrt. Man nimmt als Ersatz sogenannte „unentflammbare Films“, welche in der Hauptsache aus Acetylzellulose bestehen.

Für die Herstellung von Kollodium- und Zelluloid-Films verwendet man eine Nitrozellulose mit einem Gehalt von 11—12 pCt. Stickstoff, welche besonders gut gewaschen sein muß, damit sie sich nicht zersetzt bzw. durch Entwicklung nitroser Dämpfe die photographischen Emulsionen nicht verschleiert. Als „unentflammbaren Films“ verwendet man entweder mit essigsaurer oder tetrachloräthan löslichem Acetylzellulose und zwar erstere für zelluloidartige Films, letztere für Unterlagen analog dem Kollodium. Da handelsübliche Acetylzellulose nicht völlig wasserbeständig ist, so verlängern sich die hiermit hergestellten Films während ihrer Verarbeitung im Entwickler um etwa 1 pCt. Besonders für kinematographische Zwecke ist dies ein großer Übelstand wegen der Veränderung der Perforationsab-

ethode, weil hierdurch die Abnutzung des Films stark vergrößert wird. Für solche Films wird nun eine besondere Apparatur während der Entwicklungs- etc. Prozesse benutzt, die es gestattet, daß beim Trocknen des Films die nötige Kraftwirkung eintreten kann.

Zur Herstellung der Films verfährt man derart, daß man sie aus Blöcken hobelt, oder durch Ausgießen auf präparierte Unterlagen und Verdunstenlassen des Lösungsmittels herstellt. Für Zelluloidfilms verfährt man zur Herstellung des Zelluloidblockes in bekannter Weise. Die Blöcke werden dann mittels einer Hobelmaschine in die gewünschten Dicken geschnitten, wobei mechanische Genauigkeit eine große Rolle spielt und zu berücksichtigen ist, daß die Blätter durch Trocknen noch einschrumpfen. So verg[illegible] man z. B. beim Schneiden die [illegible] von dünnen Folien um etwa [illegible] mm. Die Arbeitsleistung einer Hobelmaschine ist abhängig von der Stärke der Folien; je dünner die Blätter, um so geringer ist die erzielte Arbeitsleistung. Nach dem Hobeln werden die Folien poliert, indem man sie in Polierkalandern oder Polierpressen bearbeitet. Man erhält so Blätter von 50×140 cm bei deutschen und 51×120 cm bei amerikanischen Produkten; die Dicke schwankt zwischen 0,3 bis 1 mm bei Planfilms und 0,1—0,13 mm bei Rollfilms.

Kinofilms und teilweise auch Rollfilms werden nicht nach diesem Verfahren, sondern fast ausschließlich nach dem sogenannten Gießverfahren hergestellt. Zu diesem Zwecke löst man das nitrierte Zelluloid, bezw. seine einzelnen Komponenten oder bei Kollodium und Kollodiumersatzstoffen das zu verwendende Zelluloseester in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch auf und ausgießt ihn auf präparierte Unterlagen, auf welchen man das Lösungsmittel verdunsten läßt. Als Lösungsmittel benutzt man für Nitrozellulose Gemische von Alkohol-Aether, Amylazetat, Amylalkohol-Aether, Methylalkohol u. a. m. Für Azetylzellulose hat sich als Lösungsmittel am besten Azetylentetrachlorid bewährt, außerdem Azeton, sofern es sich um azetonlösliche Azetylzellulose handelt. Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit setzt man noch weichmachende Zusätze hinzu, wie beispielsweise wenige Prozente Rizinusöl und dergleichen mehr.

Die zur Verwendung kommende Gießlösung soll bei gleicher Konzentration möglichst gleiche Viskosität haben. Sie muß vollkommen klar und frei von festen Substanzen sein, auch darf sie unverestzte Baumwollfäden nicht enthalten. Sie ist schwer zu filtrieren, ohne daß neue Verunreinigungen in sie gelangen, aus welchem Grunde man von vornherein völlig reine und staubfreie zu verwendende Zelluloseester verwenden muß, denn für die praktische Beurteilung des Kinofilms ist zu berücksichtigen, daß diese Films mit 30facher Vergrößerung projiziert werden, so daß auch die kleinste Unreinlichkeit zu sehen ist. Deshalb sind auch die Gießräume, in welchen diese Apparatur aufgestellt ist, in peinlichster Sauberkeit zu halten. Die Verteilung der Lösung auf die Unterlagen muß eine absolut gleichmäßige sein und geschieht mittels „Gießer", welche teilweise geschlossene Gefäße darstellen, aus denen die Lösung durch einen verstellbaren Spalt ausfließt und mittels verstellbarer Abstreichvorrichtung gleichmäßig ausgebreitet wird. Der Gießer erfolgt nicht auf Rollen, welche entweder zu einer Fortbewegung auf stillstehender Unterlage oder zum Gleiten bei sich bewegender Gießfläche dient. Auch ist er mit einer Heizvorrichtung versehen. Für die Gießflächen benutzt man, wie bereits angedeutet, zwei verschiedene Prinzipien. Feststehende Gießflächen bestehen meistens aus zwei in langen Tischen hintereinandergelegten Glasplatten, deren Stoßstellen außerdem noch mit Kitt ausgefüllt werden. Ein absoluter Ausgleich der Stoßstellen ist nicht zu erreichen. Auch ist dieses Verfahren zur Erzielung großer Produktionen nicht empfehlenswert, weil hierzu große Räumlichkeiten erforderlich sind und die Staubfrage eine große Rolle spielt. Ferner ist die genaue Nivellierung vieler hintereinander gelegten Glastafeln sehr schwierig, was beim fertigen Produkt insofern störend empfunden wird, als es sich bei diesen um Dicken von 0,1 mm handelt, wobei der geringste Niveauunterschied in der präparierten Unterlage eine verhältnismäßig beträchtliche Differenz in der Stärke des fertigen Produktes bildet.

Die Glastafeln werden auf gut ausgerichteten Metall- bezw. Holzunterlagen, die durch Querschienen miteinander verbunden sind, und welche durch Mikrometerschrauben zum genauen Justieren der sich sonst durchbiegenden Platten versehen sind, nebeneinander gelegt und genau gerichtet. Die Stoßfugen werden, wie oben angedeutet, für jeden Guß neu gekittet und die Tafeln sorgfältig gereinigt. Der Gießer rollt auf dem Gestell und ist durch Zug mittels Schnur oder durch Elektromotor bewegbar.

Um unzulässige Staubansammlungen auf der Oberfläche zu vermeiden, werden die bereits begossenen Plattenflächen mit gut schließenden Hauben bedeckt, wobei ein Ventilationskanal entsteht, welcher mittels eines Exhaustors die verdunstenden flüchtigen Dämpfe absaugt, die eventuell wiedergewonnen werden können. Das ist aber bei diesem Verfahren, infolge der großen Oberfläche und der dabei entstehenden großen Luftverdünnung, fast unmöglich. Unterhalb der Glasplatten sind in bezw. an einem Kanal ausgebauten Trägersystem geeignete Heizvorrichtungen angebracht, welche eine gleichmäßige Erwärmung und somit rascheres Verdunsten der Lösung bewirken.

In dem Raum selbst herrscht möglichste Staubfreiheit, und aus diesem Grunde tragen die Arbeiter in manchen Fabriken besondere Anzüge. An Stelle der Träger-Unterbauten benutzt man auch solche aus Mauerwerk, welche mit einer nivellierten ebenflächigen Zementschicht versehen ist. Auf dieser Schicht sind gleich große Kugeln

versenkt, auf welche die Glasplatten gelegt werden. An den Enden der Glasplattenreihe befinden sich federnde Vorrichtungen, welche die Glasplatten fest aneinanderdrücken. Hierdurch wird ein Ausfüllen der Stoßfugen auf ein Minimum beschränkt.

Nach dem Erstarren der Lösung, was je nach dem verwendeten Lösungsmittel schnell oder langsam vonstatten geht, wird die Folie von Hand oder auf mechanischem Wege durch geeignete Abziehvorrichtungen abgezogen; diese laufen ähnlich wie der Gießer auf Rädern an den Tischen entlang. Die zum Trocknen dienende Luft muß aus den bereits mehrfach angegebenen Gründen absolut staubfrei sein, was sehr schwer zu erzielen ist, so daß man dazu überging, die Films auf endlosen, sich bewegenden Flächen zu gießen.

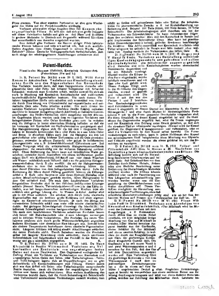
Zu diesem Zwecke benutzt man Metallbänder, welche über Rollen bezw. Zylinder größeren Durchmessers geführt werden und die auf ihrer horizontalen Bahn den Auftrag der Gießmasse erhalten. Diese Bänder bewegen sich mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit, je nach Art des verwendeten Lösungsmittels sowie nach Dicke der Gießschicht. Die Masse wird durch Wärme und Lüftung getrocknet und im erstarrten Zustande von der Unterlage abgehoben, alsdann passiert sie noch eine Nachtrockenvorrichtung, die ebenfalls aus einem endlosen Bande besteht, auf welchem der Film lose zu liegen kommt, um so unter steter Spannung abwechselnd auf beiden Seiten getrocknet zu werden. Auch hier muß die Ventilation staubfrei arbeiten. Die Trockentemperatur ist abhängig von der Schichtdicke und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels.

Es ist sehr schwer, das verhältnismäßig lange Unterlagsmaterial vollkommen plan herzustellen, so daß der Film verschieden dick erhalten wird. Man hat aus diesem Grunde diese Art Gießmaschinen verlassen und benutzt für diesen Zweck heute fast ausschließlich große Trommeln. Zuerst waren es die Eastman Kodak Gesellschaft in Rochester (Amerika), die Blair Company in Boston (Amerika) und in Foots Cray (England), sowie die Zelluloid Company in New York, welche diese Fabrikationsart für Films anwandten. Bei der Herstellung des Zylinders entstehen ebenfalls Schwierigkeiten, sowohl in der Wahl des geeigneten Metalls als auch in einem fugenlosen Auftragen des Mantelbelags und schließlich in der Bewegung der Fabrik. Der Durchmesser des Zylinders hängt von der Art des verwendeten Lösungsmittels bezw. von seinem Siedepunkt ab, und zwar derart, daß bei niedrigerem Siedepunkt die Gießfläche verhältnismäßig klein, und somit der Durchmesser ebenfalls klein ist, bei hohem Siedepunkt umgekehrt. Man baut Gießzylinder von 2,74—7 m Durchmesser. Das zur Bedeckung des Zylindermantels benötigte Material muß hart, darf nicht spröde und poröse sein, sondern in der ganzen Schicht homogen und somit hochpolierfähig. Hierfür kommt nur Silber oder Nickel in Frage, und zwar entweder in massivem Zustande oder auf galvanischem Wege niedergeschlagen, oder auch nach dem Metallspritzverfahren als Ueberzug aufgetragen. In beiden letzteren Fällen erfolgt man auf einem gußeisernen Mantel einen Kupfermantel auf.

Die Herstellung des Films durch Hobeln aus einem Block besitzt dem Gießverfahren gegenüber den außerordentlich großen Vorzug der geringen Herstellungskosten, weil bei letzterem ein sehr großer Ueberschuß an Lösungsmittel gebraucht werden muß, welches nicht oder höchstens nur zum geringsten Teil wiedergewonnen werden können. 1 kg beiderseits polierte aus Blöcken geschnittener Folien kostet daher etwa 13 Mk., wohingegen 1 kg gegossener Films mit 31 Mk. verkauft wird. Die Mantelfläche bezw. der ganze Zylinder wird geeignet eingekapselt und die darauf befindliche Gießmasse durch Ventilation und Erwärmen zum Erstarren gebracht. Anschließend wird der Film aus oben auseinandergesetzten Gründen einer Nachtrocknung unterzogen.

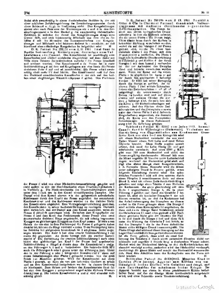
Verfasser beschreibt nun eine Zylindermaschine, nachdem er vorher eine Bandmaschine mit einer Hobelvorrichtung wiedergegeben und durch Abbildungen erläutert hat. Man hat auch in letzter Zeit Gießzylinder hergestellt, welche auf der Innenseite des Mantels die Gießlösung aufgetragen erhalten; die Zylinder ohne Speichen waren und sind durch Friktion auf Rollen fortbewegten. Diese Maschinen bewährten sich nicht.

Für Lösungen, welche nicht an der Luft erstarren, sondern erst ausgefällt werden müssen, umgibt man die Gießfläche mit Fällgefäßen, in welche die Flüssigkeit gebracht wird, wie es z. B. Verfasser in seinem Patent 237 [illegible] für Zelluloseazetat angibt. Der erstarrte und getrocknete Film wird zu seiner weiteren Verarbeitung vorpräpariert, um die noch aufzutragende photographische Emulsionsschicht haftend zu machen. Dies geschieht entweder durch Auftragen einer Zwischenschicht, welche sowohl die Unterlage löst als auch von der wässerigen Emulsion gelöst wird (z. B. Rizinusöl-Gelatine), oder durch Verseifen des Films, wie speziell bei Azetylzellulose verfahren wird, wodurch eine Schicht wasserlöslicher Zellulosereste entsteht. Hiernach wird die Unterlage in bekannter Weise mit photographischer Emulsion überzogen und in üblicher Weise getrocknet. Nun werden die Films in die gewünschten Formate geschnitten, und zwar bei Plan- und Rollfilms mittels gewöhnlicher Schneidevorrichtungen, bei Kinofilms durch Rotationsschneidemaschinen. Sodann werden sie, speziell wenn sie kinematographischen Zwecken dienen, genau auf Unreinheiten und Unregelmäßigkeiten des Emulsionsauftrages geprüft und die Kinofilms noch perforiert. Letzteres geschieht durch Präzisionsmaschinen, die in regelmäßigen Abständen Löcher in die



Patent-Bericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)



findet sich zweckmäßig in einem feststehenden Behälter h, der mit einer üblichen Zuführungsleitung am Zerstäubungsapparat durch einen Schlauch u. dgl. in Verbindung steht. Das Koagulierungsgas strömt aber nach Passieren der Wärmequelle e und d in den Zerstäubungsapparat a in dem Deckel g des unachtmäßig (?) bezeichneten Behälters, in welchem der durch das Koagulierungsgas dargestellte Gasstrom fällt, und setzt kugelartig Milchsaft aus dem oberen Behälter d mit im Momente des Zusammentreffens von Koagulierungsgas und Milchsaft wird letzterer dadurch innig zerstäubt, so daß hierdurch eine vollständige Koagulation herbeigeführt wird. H.

D. R. Patent Nr. 239 ... vom 3. II. 1911. Paul Saal in Berlin-Seddmerdorf (?). Kesselpresse, insbesondere zum Vulkanisieren von Gummi. Der Kesselmantel ist zweckmäßig samt Kesselboden und -deckel umfahrbar eingerichtet und kann dieser mit Hilfe eines Zwischenbodens außerhalb der Presse beschickt und entleert werden. Das Kesselmantel a der Presse ist an einer Schlittenführung d an dem mit Kugellagern um eine Säule der Presse drehbaren Rohr d auf und ab verschiebbar. Die Presse arbeitet zweckmäßig stets mit ... Sätzen. Der Kesselmantel ruht auf dem der Preßtisch umschließenden Kesselboden c, der sich auf den Kolben einer dreifachen Wasserdruckpresse d gelitet. Der Preßtisch der Presse d wird von einer Niederdruckwasserleitung gespeist und steht außerdem mit der Hochdruckseite eines Druckmultiplikators in Verbindung. Die Niederdruckseite des Druckmultiplikators steht unter dem Druck des in den Kessel einzuführenden Dampfes. Der Dampf wird dem Kessel ebenso wie das gelegentlich erforderliche Kühlwasser durch den Kopf l der Presse zugeführt, das entstehende Kondenswasser und das Kühlwasser werden an der tiefsten Stelle des Kesselbodens abgeführt. Eine Verriegelungsvorrichtung gestattet, den Kesselboden c in seiner höchsten Stellung zu verriegeln. Dadurch wird verhindert, daß der Dampf aus dem Kessel ausströmt, wenn die Presse d plötzlich unwirksam wird. Zwischen dem Ringzylinder der Presse d und dem Kopf des Preßstempels dieser Presse sind zwei drehbar drehbare Ringe angebracht, die mit schräg begrenzten Knaggen an gleichartigen Knaggen an dem Kopf passen. Mittels eines Hebels, der um einen in dem Preßstempel der Presse d gelagerten Achse drehbar ist, können die Ringe verdreht werden. Die Verriegelung kann im Betriebe bei steigendem Innendruck im Langkessel fester angezogen werden. Das Rohr h hat eine zweite Schlittenführung i der ersten (h) gegenüber. An dieser bewegt sich ein zweiter Kesselmantel a'. Die Fortsetzung der zweiten Schlittenführung i nach oben bildet eine gleichartige am Kopf l der Presse fest angebrachte Schlittenführung k. Riegel ... dienen dazu, die Kesselmäntel a und a' an den Führungen h, i und k festzuhalten. Ein federnder Stift hält auch die Führungen h oder i genau unter der Führung k fest. Unter den in der Führung h oder i hängenden Kesselmantel a' kann auf einem Schienenwagen eine Platte i gebracht werden, von der zwei Stück zur Maschine gehören. Wird der Kesselmantel auf diese Platte i gesetzt, so kann sie von den losbaren Gattern zu erfassen und an dem Kesselmantel hochgehoben werden, in dessen Ordnung sie hinterpaßt. Zum Heben und Senken des Kesselmantels dient dabei eine dem Knaggen ... entsprechend angeordnete dreifache Wasserdruckpresse g. Die beiden Kesselmäntel a und a' sind einander vollständig gleich. H.

D. R. Patent Nr. 250196 vom 3. IX. 1911. Société A. Olier & Cie in Clermont Ferrand. Hydraulische Vulkanisierpresse mit mehreren übereinander angeordneten Zwischenplatten. Die Presse besteht aus einem hydraulischen Druckzylinder a, in dem ein Kolben b arbeitet, der die untere Platte c der Presse trägt. Diese Platte kann durch den Kolben in senkrechter Richtung verschoben werden, wobei sie auf den Stangen d der Presse geführt wird, welche die obere feststehende Platte f der Presse mit dem Druckzylinder a verbinden. Die Platte f trägt eine hydraulische Druckvorrichtung mit Zylinder g und Kolben h, der durch Stangen i mit dem Kessel j verbunden ist, der zur Aufnahme des Dampfes dient und lotrecht verschoben werden kann. Wenn der Kessel auf die untere Platte c herabgelassen ist, kann er auf ihr durch Klammern ... befestigt werden. Er wird bei seiner Bewegung durch die Stangen d geführt. An der oberen Platte f sind mittels Schrauben bolzen die Zwischenplatten e, e^1, e^2, e^3 aufgehängt, die untereinander durch Bolzen verbunden sind und auf deren oberen und unteren Flächen die Formen g befestigt sind, die zwischen sich die Kerne q der Radreifenbandagen aufnehmen. Auf den Flächen dieser Zwischenplatten und der Unterplatte c sowie unter der oberen Platte f sind federnde Ringscheiben s angeordnet, die bestrebt sind, die Kerne aus den Formplatten herauszuheben. Bei dieser Federanordnung wird die Entleerung gesichert. H.

Schweizerisches Patent Nr. 22117 vom Januar 1912. Samuel Cassidy (?) in Wilmington (Delaware). Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Korkmasse. Granulierter Kork von etwa 1—3 mm Korngröße wird mit einem Bindemittel vermischt, das aus zwei Teilen Wasser, einem Teil Leim und zwei Teilen Glyzerin besteht. Diese Stoffe werden soweit erhitzt, daß auch der Leim flüssig ist und gut miteinander vermischt. Auf etwa 1000 g Kork gibt man 750 ccm Bindemittel und rührt das Ganze sorgfältig durcheinander. Hierauf läßt man die Masse ungefähr 22 Stunden unter Luftabschluß lagern, wodurch das Bindemittel geliert und fügt eine kleine Menge eines Koagulierungsmittels, z. B. Formalin hinzu. Nunmehr wird die Masse unter mäßigem Druck in Formen gefüllt, wozu folgende Einrichtung benutzt wird: Ein zylindrisches Formrohr 1 wird mit dem unteren durch einen Pfropfen 2 verschlossenen Ende auf einem Block 3, wird am oberen Ende durch einen Ring 4 gehalten und trägt einen Trichter 5 zum Einladen der Korkmasse. An einer gleichachsig mit dem Rohr 1 angeordneten Stange 6, die in einer Führung 8 geführt und durch ein Gewicht 7 belastet ist, sitzt ein konischer Stampfer 9, der mit Rinnen versehen ist, so daß die Korkmasse bei der Aufwärtsbewegung des Stampfers an diesem vorbei in die Form gelangen kann. Die Stange 6 wird mittels einer Klemmplatte 10 angehoben, da diese sich an der Stange klemmt (?), sobald der Hebelarm 11 nach oben gedreht wird. Nach einem gewissen Hube gibt der Daumen die Platte 10 und damit die Stange 6 frei und diese fällt unter der Wirkung des Gewichts 7 frei herab, so daß der Stampfer 9 die in der Form befindliche Masse unter kräftigem Druck zusammenpreßt. Die Platte 10 legt sich während dieser Bewegung auf das Lager 12 auf und läßt die Stange 6 frei hindurchtreten. Ist die Form gefüllt, dann wird sie nach Entfernung des Trichters 5 durch einen passenden Pfropfen dicht verschlossen und ungefähr 1 Stunde lang in kochendem Wasser erhitzt. Hierbei wird das Bindemittel klebrig, so daß die Korkteilchen miteinander vereinigt werden, außerdem wird das Härtemittel verdampft, durchdringt die ganze Masse und macht das Bindemittel wasserunlöslich. Nach dem Abkühlen kann der Korkzylinder aus der Form entfernt werden. H.

Britisches Patent Nr. 41830/1912. Mentor Kind in Camden (New Jersey). Apparat zum Kühlen von verflüssigten festen Stoffen wie Gelatine und dergl. und zum Zerschneiden der erhaltenen festen Körper. Der Apparat besteht aus einem in einem geschlossenen Kühler befindlichen Band, auf das die flüssige Masse kontinuierlich aufgebracht wird, und einer Schneide- sowie Trockenvorrichtung. K.

Britisches Patent Nr. 17147 vom Jahre 1912. Judson Stylas Snyder in Northport (New York). Form zur Herstellung hohler Gegenstände aus plastischen Stoffen. Die Form, welche in erster Linie zur Herstellung von Puppenköpfen aus plastischen Stoffen bestimmt ist, besteht aus zwei Platten 1 und 2 und einem zerlegbaren Kern. Dieser wird aus einer Stange 4 gebildet, die von vier kreuzförmig angeordneten Stücken 3 und 5 zwischen diesen befindlichen Teilen 4 5 von gekrümmtem Querschnitt umgeben ist. Die sehr Außenteile sowohl wie die zylindrische mittlere Stange 4 sind am unteren Ende mit Gewinde versehen, auf das eine Muffe 7 mit entsprechendem Innengewinde aufgeschraubt werden kann, wodurch alle Teile zusammengehalten werden. Die Muffe 7 legt sich gegen ein an der Platte 1 festgeschraubtes Widerlager 8, so daß der Kern beim Schließen der mit Masse gefüllten Form nicht herausgedrückt werden kann. Ist die Masse erstarrt, dann wird die Stange 4 herausgeschraubt, ebenso die Muffe 7 und sodann einer der Teile 3 in den durch Entfernung der Stange 4 freigewordenen Raum hineingedrückt und aus dem Gegenstand herausgezogen. In gleicher Weise können sodann die übrigen Kernteile entfernt werden. H.

Britisches Patent Nr. 11406/1912. Archibald Barclay Ellis, Ernest Baars and John Patrick O'Neill in Sinden on Thames. Kautschukersatz. Man mischt 23 Teile Bienenwachs, 25 Teile (gelösten) Kautschuk, 26 Teile rohes Leinöl und 24 Teile Bitumen und erhitzt das Gemisch. Das Produkt eignet sich zum Ueberziehen elektrischer Leitungen. K.

Britisches Patent Nr. 8667/1912. Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Substanzen. Isopren oder dessen Homologen wird mit einer organo-metallischen Alkaliverbindung (Doppelverbindung von Zinkaethyl und Natriumaethyl) behandelt. K.

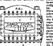
Britisches Patent Nr. 26926/1911. Zacharias Olsson in Hampton Hill (Middlesex). Verfahren zur Herstellung künstlicher Stoffe. Man versetzt faserige Stoffe (Zellulose, Haar, gepulvertes Glas oder dgl.) einem Gemisch von Gelatine und Glyzerin hin und fügt dem Gemisch Bichromat und einen opaken Farbstoff zu. Eventuell kann ein Mineralöl und ein Kohlehydrat (Dextrin, Zucker, Stärke) dem Gemisch zugesetzt werden. K.

Britisches Patent Nr. 1591/1912. Louis Collardon in London. Plastische Massen. Zelluloseazetatdopaste wird mit einem geringen Ueberschuß an basischem Kautschuk gemischt, gedämpft und gewaschen. K.

Britisches Patent Nr. 1498/1912. Louis Collardon in London. Plastische Massen. Man erhitzt dem Zellulosexanthogenat Kondensationsprodukte aus Phenol oder Kresol und Formaldehyd ein und entfernt die Alkali- und Schwefelverbindungen aus dem erhaltenen Produkt durch Dämpfen und Waschen. K.

Britisches Patent Nr. 3029 vom Jahre 1912. Jaques Edwin Brandenberger in Thaon les Vosges. Gießtrichter zur Herstellung von Zellulosefilms. Die Breite der Gießschlitze kann durch zwei Flanschleisten genau eingestellt werden, die durch einen Schneckenradantrieb gemeinsam verschoben werden. H.

Britisches Patent Nr. 1045 vom Jahre 1912. Herbert Webb in London. Kesselpresse. Die Presse befindet sich in einem Kessel 3, der seitlich von der festen Preßplatte 1 und der beweglichen Platte 2 mit rechteckigen Oeffnungen versehen ist, welche durch an den Flanschen 4 mittels Klappschrauben zu befestigende Deckel verschlossen werden. Auf der Platte 2 sind Formen 14 angeordnet und an der Platte 1 hierzu passende Stempel 12. Nach dem Einfüllen pulverisierten Akkumulatorenteile in die Formen, wird der Kessel geschlossen und die Platte 2 nach oben bewegt, gleichzeitig aber aus dem Kessel die Luft abgesaugt. Ist die Masse durch Eindringen der Stempel 12 in die Formen 14 in der erforderlichen Weise



zusammengepreßt, dann wird Dampf in den Kessel gelassen und der Kesselinhalt erhitzt. Endlich leitet man kaltes Wasser in den Kessel und läßt die Formen unter Druck abkühlen, worauf nach dem Ablassen des Wassers und Oeffnen des Kessels die fertigen Gegenstände aus den Formen genommen werden können. H.

Französisches Patent Nr. 451173. Jean Julien Dary in Frankreich. Kammschneidemaschine zur Herstellung von Steckkämmen. Stanzmesser 1 sind an Platten 2 befestigt, welche von Kolben 3 getragen werden, die in Führungen 4 seitlich verschiebbar sind und mittels Daumenscheiben 6 auf der Welle 6 in regelmäßigen Zeiträumen abwärts bewegt werden, während sie durch Federn wieder angehoben und in Berührung mit den Daumenscheiben 6 gehalten werden. Die Welle 6 wird durch ein Handrad 7 oder eine Riemenscheibe 8 gedreht, im letzteren Falle wird eine Kupplung 9 mittels eines Hebels 14 ausgerückt, sobald die Zähne eines Kammes ausgestanzt sind. Die Materialplatten 12, aus denen die Kämme hergestellt werden, sind auf einem Schlitten 13 mittels einer Klemmleiste 14 und zweier Platten 19, 20, von denen letztere unter Federwirkung stehen, festgespannt. Der Schlitten wird, während die Messer aufwärts bewegt werden, entsprechend der Zahnweite der Kämme verschoben, indem eine Klinke 16, die durch einen am Daumen 14 angreifenden Hebel 17 bewegt wird, die auf dem Schlitten sitzende Zahnstange um einen Zahn verschiebt. Nach Fertigstellung einer Zahnreihe wird der Schlitten 13 senkrecht zur Schaltbewegung um die Kammbreite versetzt und durch einen federnden Stift gesichert wird, der in passende Löcher an dem Schlitten eingreift. Außerdem muß der Schlitten noch um die ganze Schaltstrecke zurückgeschoben werden. Je nach der Zahl der an der Maschine vorgesehenen Messerpaare können mehrere Kämme in einem Arbeitsgange ausgestanzt werden. H.

Französisches Patent Nr. 451455. Société anonyme La Camphre. Neues Verfahren zur Herstellung plastischer Massen und ungeruchsfähiger Films. Man verwendet die Halogenderivate eventuell in Gegenwart von Phenolen oder ihrer Derivate als plastisch machende und lösende Mittel für Zelluloseester. K.

Französisches Patent Nr. 451453. Orris Ashman Wheeler, Edward David Edwards und Earl Edwards. Verfahren zur Verwertung von Kautschukabfällen. Zellulosehaltige Kautschukabfälle werden in gepulvertem Zustande mit einem Zellulose-Lösemittel (Natronlauge) behandelt, und alsdann der Einwirkung von Schwefelchlorür und derjenigen von Hitze in einem Zapfenkasten Topf ausgesetzt. K.

Französisches Patent Nr. 451667. Neville Irons Sayer in England. Vulkanisiervorrichtung zum Ausbessern von Kautschukgegenständen. Ueber einer Platte 1, die mittels eines elektrischen Heizwiderstandes geheizt werden kann, ist eine Anzahl von Armen 4 um Stangen 2 drehbar gelagert. Diese Arme können mit ihren flachen Enden 4 gegen die Platte 1 gedrückt werden, indem über die Arme gelegte Platten 10 mittels Schrauben 11 angepreßt werden. Die Einrichtung kann jedoch auch so getroffen werden, daß jeder Arm für sich angedrückt wird. Bei der Benutzung der Vorrichtung zum Ausbessern von Kautschukhandschuhen, wozu sie in erster Linie bestimmt ist, werden die Finger der Handschuhe auf die einzelnen Arme aufgezogen, nachdem an die beschädigten Stellen, die meist an den Fingerspitzen liegen, Flicken aufgesetzt sind. Die Arme werden sodann gegen die Platte 1 gepreßt und die Flicken durch Heizung der Platte mittels elektrischen Stromes aufvulkanisiert. H.

Französisches Patent Nr 453429. Gustav Falland. Verfahren zur Herstellung einer plastischen knetbaren Masse. Man mischt 1000 g eines vegetabilischen Öles mit 1—2 g verschiedenster Erdalkalien und 5—10 g Knochenmehl und gibt dann 40—50% Petroleum und Schwefelchlorür zu, erhitzt das Ganze gut, neutralisiert alsdann mit 150—200 g Magnesia und setzt eine neue Menge Petroleum und Schwefelchlorür zu. K.

Französisches Patent Nr 453 274. Magne geb. Marie Louise Fonseteau. Verfahren zur Herstellung und Verwendung eines gegen Hitze, Kälte, Wasser und dergl. beständigen Farbüberzuges. Leder oder andere geeignete Produkte werden mit an Schwefel reichen und harzartige Abdichten und wasserlöslichen Stoffen wie Glyzerin u. a. dergl. behandelt. K.

Französisches Patent Nr 454432. Bernard J. Voyenne & E. Descheemaeker in Frankreich. Gelatinefilter und Verfahren zu seiner Herstellung. Der Filter besteht aus einem zweckmäßig gezogenen Gelatinekörper, der mit einer oder mehreren Metallauflagen versehen ist. Diese können verschiedene Gestalt haben, beispielsweise kreisrund und aus farbigen oder angeglühten Metallfolien bestehen. Zur Herstellung solcher Filter wird eine Gelatineplatte 1 auf eine Metallfolie 2 gelegt und sind nun zwischen einer festen Platte 4 und einer beweglichen mit den erforderlichen Werkzeugen besetzten Platte 1 abwechselnd niederbewegt. Hierbei stanzen Stempel 4 die mit Bedingung 6 zusammenarbeiten. Die Anzahl der gleichzeitig herzustellenden Filter ist nach einem Vorschub wird zwischen den Stempeln 2 und 4 eine Metallscheibe aus der Folie ausgestanzt und in die gleichzeitig gepreßte Gelatine eingedrückt, sodaß der Stempel 5 und 16 wird sich einen weiteren Vorschub die Filter um den Rand der Metallauflage durchdrängt und schließlich stanzt der Stempel 11 den fertigen Filter aus der Materialplatte heraus. Die Werkzeuge sind natürlich je nach der Gestalt der herzustellenden Gegenstände verschieden, sie werden vorteilhaft in mehreren Reihen nebeneinander angeordnet, so daß bei jedem Stanzhube eine Anzahl Filter erzeugt wird. H

Französisches Zusatzpatent Nr 456367/16468. Jean-Joseph Daniz in Frankreich. Maschine zum Ausplissen von Kammteil. Die Platte 2 auf der das Kammwerkstück 3 festgespannt ist, trägt eine der Kammgestalt entsprechende Schablone 5, über der eine einstellbare Rolle 4 vorgesehen ist. Wird bei der Verschiebung der Platte 1 in der Längsrichtung die Schablone beständig an die Rolle 1 angedrückt, dann apliert der Fräser 8 die Kammzähne genau nach der Schablone an. H

Wirtschaftliche Rundschau.

Textiloses. Für dieses Jute-Ersatzstoff herrscht eine eifrige Tätigkeit und wurden fortwährend neue Gesellschaften ins Leben gerufen. Eine aus Italienern und Engländern bestehende Gruppe errichtet in Genua, Italien und Argentinien große Fabriken, während die schon bestehenden französischen, spanischen, belgischen und italienischen Gesellschaften erhebliche Betriebserweiterungen planen. Auch für die Balkanstaaten ist die Errichtung einer Textilosefabrik beabsichtigt. — Für Deutschland westlich der Elbe (mit Ausnahme des Königreichs Sachsen) wurde mit einem Kapital von 750 000 Mk. die Firma Westdeutsche Textilosewerk G. m. b. H. in Berlin begründet. Geschäftsführer sind R. Gasenstein und Th. Hildesheimer. Als Einlage auf das Stammkapital wird in die Gesellschaft eingebracht von der vorstehenden Textilose Gesellschaft mit beschränkter Haftung mit dem Sitze in Berlin die durch sie von Herrn Emil Claviez zu Adorf (Vogtland) erworbene Lizenzberechtigung für die ihm erteilten Deutschen Reichspatente Nr. 161 585, 166 474, 210, 208 274, 120 111 das Gebiet Deutschland westlich der Elbe mit Ausnahme des Königreichs Sachsen bis zu einer jährlichen Erzeugung von 2 Millionen Kilo, sowie durch Einräumung des Mitbenutzungsrechtes ihrer geschützten Worte „Textilose" und „Xylolin", welche ein Wert von 500 000 Mk. festgesetzt ist, unter Anrechnung in dieser Höhe auf deren Stammeinlage.

Die **Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik** in Mannheim, die mit einem Aktienkapital von 3 Mill. Mark arbeitet, erzielte im Jahre 1912 einen Reingewinn von 2474213 Mk. (i. V. 2166150 Mk.), woraus eine Dividende von 30% (wie im Vorjahre) verteilt wird. Die Gesellschaft arbeitet hauptsächlich für den Export nach Asien.

Hanauer Kunstseidefabrik, A.-G. Die Generalversammlung beschloß den durch Herabsetzung des Grundkapitals freiwerdenden erzielten Unterschied von 122 443 Mk. als Saldovortrag auf neue Rechnung bestehen zu lassen. Die Sanierung ist als endgültig erfolgt anzusehen. Die Warenproduktion, die jetzt etwas über die Hälfte der betriebsstechnisch vorgesehenen täglichen Höchstleistung erreicht hat, wird bis Ende des Jahres die volle vorgesehene Höhe erreichen, sobald die Arbeiter und Arbeiterinnen eingelernt sind.

Bei der **Hanauer Kunstseidefabrik, A.-G. in Groß Auheim** (bei Hanau) wurde laut Eintragung in das Handelsregister das Grundkapital um 750 000 Mk. erhöht und um 1140 000 Mk. herabgesetzt, so daß dieses jetzt 1 264 000 Mk. beträgt, davon sind 1 034 000 Mk. Stammaktien und 750 000 Mk. Vorzugsaktien. Die Vorzugsaktien sollen zum Kurse von 103% nebst 4% Stückzinsen ausgegeben werden.

Der Abschluß der zur Verwertung der Kad. Lichtempausten Patente gegründeten **Glanzfäden A. G. in Berlin** für das zweite Betriebsjahr ergibt nach Mk. 72 290 (i. V. Mk. 36 018) Abschreibungen einen neuen Verlust von Mk. 284671 (Mk. 43 147), um den die Unterbilanz auf Mk. 299 (?) steigt bei Mk. 1 Million Kapital. Die Patente sind mit unverändert Mark 410 000 bewertet. Kreditoren betragen Mk. 490 412 (Mk. 12 665) u. andere.

Die Société pour la fabrication des Matières Plastiques eine Filiale der Société Centrale de Dynamite, wird ihr Kapital von Frs. 1½ auf 3 Mill. erhöhen durch Ausgabe von 6000 neuen Frs. 100 Aktien, wovon 4400 zum Vorzugskurs zu Frs. 251 zur Uebernahme des gesamten Aktien der Cie Française du Celluloid (Kap. Frs. 3 Mill.) dienen werden.

Kunstseide in Belgien. Belgien hat vier bedeutende Kunstseidefabriken, diejenigen in Tubize und in Obourg arbeiten nach dem Chardonnet-Verfahren, die in Maransart hat ein eigenes Verfahren, während die in Alost das Viskose-Verfahren anwendet. Im allgemeinen sind die Betriebsresultate dieser Unternehmungen sehr gut. — Die beiden nach dem Kollodiumverfahren arbeitenden Fabriken benötigen große Mengen Aether, der früher von der Kg. Fabrik Wessel in bezogen wurde, neuerdings hat Obourg eine eigene Aetherfabrik errichtet.

Kunstseidefabrik Viskose in St. Petersburg und Moskau. Das Geschäftsjahr 1912 ergab einen Reingewinn von 322 989 Rubel aus dem 10 pCt. Dividende verteilt werden.

Einfuhr von Linoleum nach Siam. Die Einfuhr von Linoleum nach Bangkok betrug im Jahre 1910/11 für 67 611 Tical (ca Mk 2,47)
„ „ 1911/12 „ 108 411 „
des letzteren Betrag entfielen auf England 80 131
Deutschland 1 113
Belgien 3 293

Der Einfuhrzoll beträgt 3 Prozent vom Wert.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Fortsetzung.)

Bulgarien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Bulgarien

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
21	Linoleum, Korkteppiche usw.	Dz	6	3	15	20
		Wert	6	3	9	25
253b	Speckstein- oder Specksteinwaren	Dz	19	12	10	16
		Wert	2	6	6	4
444	Künstliche Riechstoffe	Dz	3	3	3	—
		Wert	10	2	2	—
384	Künstliche Rohseide	Dz	62	3	24	37
		Wert	51	19	21	24
131	Korsetten	Dz	351	226	473	88
		Wert	41	49	60	1
540b	Wachstuch, grobes, ein Glanzleder	Dz	32	44	13	20
		Wert	8	6	2	4
541a	Gewebe durch andere Stoffe mit Kautschuk, Guttapercha oder Zelluloid wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	45	61	8	31
		Wert	4	17	8	4
541b	— andere als grobe	Dz.	73	34	29	1
		Wert	15	3	7	0
544c	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse einfarbig unbedruckt	Dz.	145	17	20	35
		Wert	8	10	1	1
545	— mehrfarbig oder bedruckt	Dz.	45	3	32	13
		Wert	6	9	2	1
530d	Gummiwäsche	Dz.	5	18	10	1
		Wert	4	8	6	1
d 2	Künstliche Blumen	Dz.	8	8	7	3
		Wert	21	29	22	24
140	Waren aus Zelluloid, Galalith anderweitig nicht genannt	Dz.	47	10	14	11
		Wert	10	24	11	6

Griechenland.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Griechenland

Stat. Nr	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	16	14	12	10
		Wert	8	8	4	4
463b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	6	3	13	34
		Wert	3	2	5	14
386	Künstliche Balsame	Dz.	31	34	28	48
		Wert	12	9	8	8
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt	Dz.	17	12	33	6
		Wert	3	3	7	1
508a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	22	9	8	10
		Wert	4	2	2	6
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweitig nicht genannt	Dz.	19	12	10	11
		Wert	13	10	8	11

Türkei in Europa.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach der europäischen Türkei

Stat. Nr	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	17	28	29	5
		Wert	7	9	9	23
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	204	130	153	195
		Wert	61	61	68	78
334	Künstliche Riechstoffe	Dz.	104	42	39	29
		Wert	110	66	29	33
386	Künstliche Balsame	Dz.	21	133	118	21
		Wert	27	36	31	38
508a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	117	59	102	31
		Wert	40	17	22	4
509a	Fußbodenbelag aus Linoleum in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	161	1188	1164	39
		Wert	19	53	46	4
509b	—, einfarbig, bedruckt	Dz.	168	317	167	—
		Wert	8	29	9	—
510	—, mehrfarb., auch bedruckt	Dz.	42	182	188	76
		Wert	7	11	11	6
541a	Grobe Wachstuchwete-Waren	Dz.	664	24	14	7
		Wert	117	11	3	2
551b	Gummiwäsche	Dz.	44	111	45	16
		Wert	67	78	28	12
541c	Nicht grobe Wachstuchwete-Waren	Dz.	273	68	9	12
		Wert	42	28	3	4
523	Künstliche Blumen	Dz.	17	13	16	7
		Wert	13	12	11	9
641	Elfenbeinplatten oder -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	3	4	12	1
		Wert	8	4	23	2
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Röhren	Dz.	36	15	30	29
		Wert	16	21	14	11
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweitig nicht genannt	Dz.	109	114	98	84
		Wert	71	105	62	43

Türkei in Asien.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach der asiatischen Türkei

Stat. Nr	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	12	35	41	4
		Wert	6	13	6	1
217	Chemisch zubereitete Hilfsmittel	Dz.	12	13	16	4
		Wert	8	4	8	4
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	129	69	27	49
		Wert	44	42	38	20
344	Künstliche Riechstoffe	Dz.	20	13	8	4
		Wert	40	16	8	7
381	Künstliche Balsame	Dz.	29	69	36	25
		Wert	10	13	9	7
508a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn usw. wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	6	45	33	16
		Wert	2	9	7	3
509a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	65	129	—	17
		Wert	3	6	—	1
551b	Gummiwäsche	Dz.	12	13	8	1
		Wert	9	8	8	1
523	Künstliche Blumen	Dz.	4	3	3	6
		Wert	6	6	5	4
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweitig nicht genannt	Dz.	49	17	41	25
		Wert	35	35	38	20

Dänemark.

Deutschlands Einfuhr an Kunststoffen aus Dänemark

Stat. Nr	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
217	Chemisch zubereitete Hilfsmittel	Dz.	66	17	58	58
		Wert	62	10	18	62
362	Künstliche Düngemittel Superphosphate	Dz.	9738	7333	10021	6673
		Wert	66	43	41	11
373	Eiweißstoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	11463	8719	119	384
		Wert	1215	843	8	16
386	Künstliche Balsame	Dz.	105	41	44	67
		Wert	62	61	30	61
414	Kunstwolle	Dz.	71	199	131	144
		Wert	8	10	11	11
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderweitig nicht genannt	Dz.	44	83	37	61
		Wert	44	48	37	41

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Dänemark

Stat. Nr	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98c	Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	118	100	61	114
		Wert	7	7	9	9
99	Kampfer	Dz.	18	32	63	66
		Wert	19	19	16	21
306	Kunstbutter usw.	Dz.	16654	3320	14	614
		Wert	1560	318	1	58
307	Kunstspeisefett	Dz.	—	—	4	1796
		Wert	—	—	1	153
417	Chemisch zubereitete Hilfsmittel	Dz.	37	43	61	70
		Wert	14	12	21	70
463b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	266	478	479	400
		Wert	141	115	135	196
416b	Seifenersatzstoffe	Dz.	47	41	99	29
		Wert	5	4	7	3
286a	Künstliche Tonerde usw	Dz.	609	717	124	286
		Wert	9	12	3	4
344	Künstliche Riechstoffe	Dz.	33	38	36	39
		Wert	69	46	36	44
359a	Künstliche Düngemittel künstlicher Guano	Dz.	409	149	3030	336
		Wert	4	9	21	2
462	— Superphosphate	Dz.	177320	186721	188411	186299
		Wert	1377	1534	1592	1463
373	Eiweißstoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	224	38	36	39
		Wert	44	2	2	2
381	Künstliche Balsame usw	Dz.	64	13	57	74
		Wert	11	14	16	30
464a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	4	—	3	4
		Wert	8	—	6	10
494b	— gefärbt	Dz.	49	36	78	63
		Wert	41	37	141	113
414	Kunstwolle	Dz.	1931	2463	2491	3806
		Wert	169	424	208	161
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	300	328	226	130
		Wert	65	57	47	30
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt, Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	296	290	306	304
		Wert	36	63	65	78
509a	Fußbodenbelag aus Linoleum, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	3350	3336	4982	4853
		Wert	198	171	197	143
509b	— einfarbig, bedruckt	Dz.	650	477	1539	4637
		Wert	63	68	52	145
509	—, mehrfarb., auch bedruckt	Dz.	6296	8714	6000	4166
		Wert	558	486	363	300
410	Tapeten, Lincrusta usw. aus Linoleum	Dz.	29	37	62	61
		Wert	6	3	5	6
541a	Grobe Wachstuchwete-Waren	Dz.	33	47	68	68
		Wert	11	12	14	23
421b	Gummiwäsche	Dz.	166	149	41	11
		Wert	149	169	19	14
541c	Nicht grobe Wachstuchwete-Waren	Dz.	55	161	33	188
		Wert	35	47	39	71
523	Künstliche Blumen	Dz.	61	77	77	64
		Wert	101	196	187	155
551	Künstliches Leder	Dz.	6	59	63	27
		Wert	5	3	9	3
614	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	1	3	—	4
		Wert	11	8	—	9
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Röhren usw	Dz.	22	19	24	16
		Wert	5	9	12	7
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw	Dz.	14	19	6	
		Wert	9	6	3	5
640	Waren aus Zellhorn oder Galalith anderweitig nicht genannt	Dz.	828	514	422	447
		Wert	695	416	338	363
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	1308	1093	1412	2011
		Wert	84	47	24	43



Schweden.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Schweden

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus nicht zum Genusse	Dz.	4476	874	—	—
		Wert	188	32	—	—
396a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	1	47	13	8
		Wert	20	74	20	8
414	Kunstwolle	Dz.	111	81	13	88
		Wert	12	7	7	2
639a	Zellhorn, Galalith usw., rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	49	34	16	11
		Wert	21	14	4	6
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	255993	43526	108101	143181
		Wert	1342	2535	2541	2302

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Schweden

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
96a	Guttapercha und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	119	138	13	136
		Wert	8	8	6	14
99	Kampfer	Dz.	52	45	93	110
		Wert	19	13	17	14
252b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	581	491	393	447
		Wert	266	183	149	187
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus nicht zum Genusse	Dz.	117	111	225	390
		Wert	18	7	11	20
386	Künstliche Balsame	Dz.	18	28	65	44
		Wert	7	8	14	23
396a	Künstliche Seide ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	8	4	1	4
		Wert	10	3	1	6
396b	— gefärbt	Dz.	6	16	30	9
		Wert	8	17	33	11
414	Kunstwolle	Dz.	4365	1706	8539	1414
		Wert	649	749	411	121
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung (Packtuch)	Dz.	232	209	229	165
		Wert	13	69	47	28
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	158	[illegible]	258	344
		Wert	42	69	37	11
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	[illegible]	484	370	489
		Wert	114	95	14	41
505b	— andere als grobe	Dz.	28	29	41	41
		Wert	19	11	11	17
506	Gewebe mit Zellhorn usw. überzogen	Dz.	27	18	14	41
		Wert	18	7	6	11
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum od. ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	338	592	242	243
		Wert	23	38	41	40
508b	— einfarbig bedruckt	Dz.	3959	3321	489	1250
		Wert	178	206	64	[illegible]
509	— mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	4944	10049	11276	9914
		Wert	598	1191	885	114
511a	Grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	79	86	53	43
		Wert	14	26	11	11
511b	Gummiwäsche	Dz.	79	63	52	69
		Wert	73	41	30	41
511c	Nicht grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	48	35	4	103
		Wert	23	23	16	41
531	Künstliche Blumen	Dz.	43	52	32	13
		Wert	111	136	108	142
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	3	8	—	1
		Wert	14	11	—	2
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	118	114	91	201
		Wert	46	49	41	41
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Stäbe usw.	Dz.	43	47	11	33
		Wert	11	14	6	11
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderweit nicht genannt	Dz.	734	437	446	[illegible]
		Wert	393	419	213	[illegible]
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	6981	1098	4168	9836
		Wert	175	117	138	397

Norwegen.

Deutschland bezog an Kunststoffen aus Norwegen

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderweit nicht genannt	Dz.	2	3	2	1
		Wert	20	3	2	4
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	8114	24817	11117	30129
		Wert	67	332	374	462

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Norwegen

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	30	21	28	33
		Wert	13	8	7	14
252b	Sprechmaschinenplatten und Sprechmaschinenwalzen	Dz.	203	137	84	26
		Wert	79	42	19	14
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus nicht zum Genusse	Dz.	166	11	35	144
		Wert	10	1	3	7
386	Künstliche Balsame	Dz.	65	38	30	37
		Wert	14	10	8	14
414	Kunstwolle	Dz.	861	442	393	862
		Wert	57	45	32	60
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt ohne Musterpressung (Packtuch)	Dz.	16	29	32	21
		Wert	3	5	7	4
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	111	114	167	103
		Wert	30	11	22	23
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	606	594	417	471
		Wert	119	109	84	100
505b	— andere als grobe	Dz.	402	290	142	90
		Wert	87	59	38	23
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum od. ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	200	88	69	65
		Wert	18	5	8	4
508b	— einfarbig, bedruckt	Dz.	163	247	293	335
		Wert	27	22	15	18
509	— mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	4109	3346	2397	1841
		Wert	269	261	173	120
511b	Gummiwäsche	Dz.	38	18	9	4
		Wert	34	16	6	2
511c	Nicht grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	58	32	51	47
		Wert	15	17	12	21
125	Künstliche Blumen	Dz.	24	22	27	24
		Wert	48	47	76	51
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderweit nicht genannt	Dz.	368	314	198	152
		Wert	175	236	117	122
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	418	768	780	286
		Wert	18	29	14	6

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Kunstseide nach dem Kollodium-Verfahren. In dem Aufsatze „Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1912" von Regierungsrat Dr. K. Süvern in Nr. 6 dieser Zeitschrift vom 15. März d. Js. findet sich folgender Passus: „Die einzige deutsche Fabrik, die bisher dauernd ihre Seide aus Nitrozellulose hergestellt hat, die Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M. und Kelsterbach usw." — Wir möchten nun darauf aufmerksam machen, daß auch die Kunstseiden-Gesellschaft m. b. H. in Jülich (Rheinland), welche mit einem Gesellschaftskapital von zwei Millionen Mark arbeitet, seit ununterbrochen 16 Jahren in nicht unerheblichem Umfange und in regelmäßigem Betriebe eine vom Konsum sehr begehrte allerbeste Qualität Kunstseide nach dem Nitrozellulose-Verfahren auf den Markt bringt. Gerade die gute Qualität dieser Seide und der entsprechend erzielte gute lohnende Preis hat es bis heute möglich gemacht, den Betrieb nach diesem Verfahren aufrecht zu halten, trotz der bekannten ungesunden und unerquicklichen Lage des deutschen Syndikatsmarktes, von dessen Besserung freilich die weitere Zukunft abhängt.

Azetylzellulose. Zellit. Ire. Auf dem Gebiete der zusammenhängenden Azetylzellulose, Zellit genannt, haben sich bisher die von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. daraus zuerst dargestellten Kinematographenfilms, welche den Vorzug der Unverbrennlichkeit vor denen aus Nitrozellulose besitzen, noch nicht durchsetzen können. In ihren stofflichen Eigenschaften sind sie den alten feuergefährlichen Films überlegen, aber die Kinematographentheaterbesitzer sträuben sich gegen ihre Einführung, weil sie eine Verwendung der Kinematographen in Schule und Hause möglich machen, was unerwünschterweise als eine Konkurrenz gegen die den strengen polizeilichen Aufsicht unterworfenen Kinematographentheater angesehen wird. Hier kann also nur Druck von oben, der die Anwendung des entflammbaren Films verbietet und die Verwendung der Zellitfilms erleichtert, helfen. Es ist Aussicht vorhanden, daß in diesem Wege in Deutschland demnächst vorgegangen wird und daß dann die Brände in den Kinematographentheatern aufhören und die damit verbundenen Gefahren für Leben und Eigentum beseitigt werden. — Bandagen u. s. w. Wenn sind auch auf dem Gebiet der Baumwollladen die mit einer Mischung aus Zellit und Metall überzogen sind und von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

unter dem Namen Raykogen als bester Ersatz von Gold- und Silberfäden, in den Handel kommen, nichts neues ereignet hat, so möchte ich doch die Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, um auch die hier verwendeten Dessins und die schönen Effekte hinzuweisen, die sich bei Wand- und Möbelstoffen, Stickereien etc. mit diesem neuen Produkt der [illegible] Industrie erzielen können. — Zellon. Das Problem, unverbrennbares Zelluloid zu erzeugen, indem man Zelit durch entsprechende Verarbeitung mit schwer brennbaren und nicht [illegible] Kampferersatzmitteln mengt, ist heute als gelöst zu betrachten. Eichengrün hat die Fabrikationsweise außerordentlich [illegible], indem er zeigte, daß bestimmte Acetylcellulosen in der gleichen Weise gelatiniert werden können, wie dieses bei der Nitrocellulose möglich ist. Bekanntlich gibt Nitrocellulose mit Kampfer bei Gegenwart eines Lösungsmittels sogen. starre Lösungen, die sich selbst in getrocknetem Zustand mit Leichtigkeit schneiden, oder in Form von Stäben, Röhren oder Fäden bringen lassen. Auch das Zelit ließ sich mit den entsprechenden Kampferersatzmitteln in ganz analoger Weise in den Zellon genannte unverbrennliche Ersatzprodukt für Zelluloid überführen. So werden heute schon Blöcke von 100 kg Gewicht hergestellt, welche man wie Zelluloid sägen, schneiden, fräsen, schleifen und polieren, in der Wärme pressen und biegen und mit Hilfe von heißem Dampf in Formen bringen oder ziehen kann. Das Zellon zeigt auch vor dem Zelluloid den Vorteil, daß es von größerer Plastizität und daher weicher und dehnbarer ist und deshalb in vielen Fällen als Ersatz für Hartgummi, Guttapercha, Leder etc. benutzt wird. Mit diesen Zellon in Form von dickflüssiger syrupartiger Lösungen, kann man auch Stoffe, Holz, Papier, Metalle etc. mit dichten emailleartigen zusammenhängenden [illegible] beliebig [illegible] Schichten überziehen und so Lackleder, Kunstleder [illegible], Ballonstoffe etc. herstellen. In Deutschland werden heute schon die Aeroplanflächen mit diesem Lack überzogen. Aus diesem Material mit neuen technischen Eigenschaften und [illegible] Verwendungsweise stellen die Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft in Cöln und die Société Industrielle de Celluloid in [illegible] zahlreiche Gegenstände her.

(Aus dem Vortrag C. Dalsburg in Newyork 1912.)

Elektrische Isoliermaterialien, von Dr. E. W. Lehmann-Richter, diplomierter Diplomingenieur in Frankfurt a. M.

Der Isolationszustand einer Anlage ist aus der Isolationsgröße unter Berücksichtigung der bestehenden Verhältnisse zu beurteilen. Der Stromübergang ist abhängig von der Qualität der Isolatoren und der Anschlußstellen. Mit Zunahme der Spannung ist ein besserer Isolationszustand erforderlich, da durch die höhere Spannung die Gefahr der Durchschlagens der Isolierung wächst; hieraus resultiert, daß die Isolationsgröße eine Funktion der Spannung ist. Naturgemäß ist es nicht möglich, daß bei sehr nachteiligen äußeren Einflüssen wie z. B. in chemischen Fabriken, Brauereien und Färbereien im allgemeinen übliche Isolationsgröße eingehalten wird, solche Betriebe müssen dauernd beobachtet werden, so daß größere Isolationsfehler schnell gefunden und beseitigt werden. Die Isolationsgröße ist naturgemäß nicht immer dieselbe in derselben Anlage, da sie abhängig von äußeren Einflüssen, Witterung etc. Die Anforderungen an den Isolatoren sind nicht allgemein zu bestimmen; in der Praxis wurden viele Stoffe mit Nutzen verwendet und den Eigenschaft des Materials angepaßt. Von den hauptsächlichsten Isoliermaterialien kommen in Frage: Bitumen, Glas, Glimmer, Guttapercha, Kautschuk, Marmor, Oel, Papier, Paraffin, Porzellan und Schiefer. — Bitumen hat den Nachteil leichter Schmelzbarkeit, isoliert jedoch gut; der Schmelzpunkt liegt bei ca. 90—100°. Das von Beimengungen gereinigte Bitumen hat ein spezifisches Gewicht von ca. 1,051. Das Isoliermaterial findet ein großes Absatzgebiet bei der Kabelfabrikation und wird bei dieser Verwendung mit ca. 6—10 pCt. Schwefel vermischt. Ein Durchschlag des Materials von ca. 3,5 mm Dicke erfolgt erst bei ca. 20—27000 Volt. — Glas wird vielfach zur Isolierung verwendet und zwar speziell dort, wo große Festigkeit nicht erforderlich ist. Die Bemessung und Gestaltung spielt hier eine Rolle; die Oberflächenbedeckung ist groß. Lange Uebergangswege bei Bemessung der Isolatoren sind erforderlich. Durch Staubschichten und Wassertropfen wird die Ueberleitung begünstigt. Die Gestaltung des Isolierkörpers muß derart sein, daß die Bildung von Staub und Wasser auf der Oberfläche tunlichst vermieden wird. Glas verdient in Bezug auf Isolierfähigkeit den Vorzug vor Porzellan. — Eins der besten Isolierstoffe ist der Glimmer; derselbe ist ein Silikat, die Anzahl der Silikate ist sehr groß; die hier in Frage kommende ist der Kaliglimmer. Derselbe ist farblos, weiß, grau und gelb und besitzt lebhaften metallartigen Perlmutterglanz, tafelartige Krystalle nach dem monoklinischen System. Der Glimmer ist durchsichtig bis durchscheinend. Die chemische Zusammensetzung ist $(K,H)_2Al_2Si_2O_8$, es enthält 44—47 Teile Kieselsäure, 25—38 Teile Tonerde, 1—5 Teile Eisenoxyd, 6—10 Teile Kali und 1—4 Teile Wasser. Der Glimmer ist sehr verbreitet, speziell im Fichtelgebirge, Tiroler- und Schweizeralpen, Finnland und Sibirien, hier selbst in besonders großen Tafeln; auch kommt er in vielen Sandsteinen vor. Der Glimmer ist sehr spaltbar. Große Stücke erhält man durch Verbindung mit Schellack, welches als Mikanit bezeichnet wird. Die Isolierfähigkeit ist bei Mikanit geringer wie bei Glimmer. Die Werte nach Versuchen von Bredschneider und Hauschild geben bei Glimmer von 1 mm Stärke eine Durchschlagspannung von ca. 32000 Volt und bei Mikanitplatten bezw. Mikanitpapier ca. 16000 bezw. 24000 Volt. Die Durchschlagfähigkeit ist bei Glimmer, welcher von Oel [illegible] wird, schon bei ca. 4000 Volt erreicht. Nach den Versuchen der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft schwankt die Durchschlagfähigkeit bei Mikanitisolierrohren je nach der Materialdicke zwischen ca. 11000 und 24000 Volt.

Weitere wertvolle Isolierstoffe sind Guttapercha und Kautschuk; beide werden aus dem Milchsaft tropischer Bäume bezw. Pflanzen produziert. Die Farbe von Guttapercha ist gelbrötlich, zäh und lederartig. Das spez. Gewicht ist 0,979. Guttapercha ist bei 40° C. knetbar und bei 64—65° C. plastisch, schmilzt bei ca. 110° C., zersetzt sich bei ca. 130° C., ist wenig veränderlich an der Luft, im Wasser und Erdboden und löst sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin. Guttapercha und Kautschuk werden zur Umhüllung der Kabel mit Schwefel vulkanisiert, vielfach verwendet. Je nach der Qualität des Materials erhärtet sich Guttapercha nach der Erhitzung und nach ca. 16—20 Minuten bei gutem Material — bezw. nach 20—50 Minuten bei schlechtem Material. Die Zugfestigkeit des reinen Materials ist ca. 6—2,5 kg mm² und der gereinigten Materials ca. 1,6—1,2 kg mm². Die Durchschlagspannung bei 1 mm Dicke beläuft sich auf ca. 17000 Volt.

Kautschuk ist eine Kohlenwasserstoffverbindung. Das spezifische Gewicht beträgt 0,92—0,96, der Schmelzpunkt liegt bei 170° C. Dieser Isolierstoff ist brennbar und erstarrt nach der Schmelzung nicht wieder. Die Löslichkeit wird erreicht in durch trockene Destillation gewonnenem Kautschuköl, in gereinigtem Terpentinöl, Petroleum, in Schwefelkohlenstoff mit ca. 7 pCt. Alkohol. Kautschuk wird durch Eintauchen in Schwefelkohlenstoff mit Chlorschwefel vulkanisiert und wird auch in Kälte elastisch und unlöslich. Ueberlastetes Kautschuk entsteht durch starke Vulkanisierung und wird als Ebonit und Hartgummi bezeichnet. Kautschuk unter 10° C. ist hart, wird jedoch bei über 50° C. klebrig. Die höchste Elastizität wird bei ca. 10° C. erzielt. Durch größeren Zusatz von Schwefel bis zu 60 vom Hundert wird ein sehr guter und bearbeitungsfähiger Hartgummi selbst bei niedrigen bis zu ca. 15° Kälte und hohen Temperaturen bis zu ca. 90° C. erzielt. Die Zugfestigkeit von Ebonit und Hartgummi beträgt ca. 4—5 kg mm². Die spezifische Durchschlagspannung beläuft sich auf ca. 31000 bis 38000 Volt, und Feuchtigkeitsannahme auf ca. 0,4 v. H. Durch Asbestüberzug wird die leichte Entflammbarkeit bezw. Brennbarkeit des Hartgummis vermieden, ohne daß die Isolierung der mittleren Schicht darunter [illegible] wird. Auch wird durch Beimengung von Asbest zu dem Isoliermaterial die Wärmewiderstandsfähigkeit sehr erhöht, es wird hier mit Vorzug Tenazit und Vulkanasbest verwendet. Die spezifische Durchschlagspannung, spez. Isolierwiderstand, Bruchfestigkeit und Feuchtigkeitsaufnahme beträgt bei Vulkanasbest ca. 20000 Volt mm, ca. 5 Millionen Megohmzentimeter, ca. 3,5 kg mm² und ca. 1,8 v. H. und bei Tenazit, ca. 13000 Volt mm, ca. 10 Millionen Megohmzentimeter, ca. 2 kg mm² und ca. 0,4 v. H. Als Marmor ist glatt polierter rein weißer Marmor in Stärken von 20—40 mm zu verwenden; derselbe darf keine metallischen Adern haben.

Als Isoliermaterial finden die verschiedenen Oele (Mineralöl, Terpentin-, Paraffin- und Leinöl) für Transformatoren und Kontroller eine ausgedehnte Anwendung. Die spezifische Durchschlagspannung schwankt nach Steinmetz zwischen 2000 und 9000 Volt für 1 mm je nach der Oelsorte. Wassergehalt vermindert die Isolationsfähigkeit bedeutend und muß vermieden werden.

Papier wird infolge der Wohlfeilheit — geschützt vor Feuchtigkeit durch [illegible] — zur Isolierung viel verwendet, desgleichen für Prefspan — eine dichte Pappschicht.

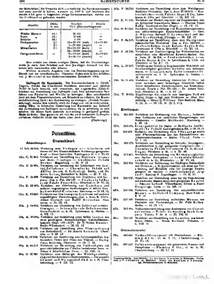
Paraffin ist ein Gemisch fester Kohlenwasserstoffe und wird aus Teer von bituminösem Schiefer, Braunkohle, Torf und aus Erdöl gewonnen; dasselbe ist farblos, wachsähnlich und durchscheinend und von einem spezif. Gewicht von ca. 0,877, schmilzt bei 44—46°, ist unlöslich in Wasser, säurewiderstandsfähig und siedet bei ca. 360—400°. Paraffin wird hauptsächlich zur Tränkung von mit Baumwolle umsponnenen Drähten, Spulen und Papierisolation verwendet.

Porzellan wird nur gut glasiert und nur als gutes Material mit glasartigem Bruch verwendet; geringere Porzellane sind wegen der Feuchtigkeitsaufnahme zur Isolation nicht zu verwenden.

Ein weit verbreitetes Isoliermaterial für Apparate, Schalttafeln usw. ist Schiefer. Dieses Material ist sehr verschiedenartig und ist besonders darauf zu achten, daß keine leitenden Stellen in dem Material bestehen. Durchbohrungen bei Schiefertafeln sind gut zu imprägnieren.

Als Hauptmaßstab für die Güte der Isoliermaterials gilt die Durchschlagspannung. Die verschiedenen Versuche bezüglich des Verhältnisses der Durchschlagspannung zur Materialstärke haben zu verschiedenen Gesetzen geführt. Die Durchschlagspannung ist jedoch neben der Materialstärke und Schichtung von so vielen Faktoren, wie z. B. Feuchtigkeit, Elektrodenqualität, Temperatur, Stromart, Zeitdauer der Spannungseinwirkung und vielen anderen abhängig, so daß eine genaue Gesetzmäßigkeit schwer festzustellen ist. Ich wende aus den verschiedenen Arbeiten wie z. B. Baur, Ledig, Holitscher, Moscicki, Kelbe, Saldanha, Walter, Wilcher, Weber und Steinmetz, welche sich bei älteren Arbeiten gute Kriterie leisteten, im folgenden einiges entnehmen.

Die Isolationsmessungen zur Feststellung der Isolierfähigkeit ist in den meisten Fällen kein Maß für die Güte des Materials, da hier nur die Beschaffenheit der Oberfläche eine Rolle spielt und diese wieder von vielen Faktoren, wie z. B. Feuchtigkeit etc. abhängt. Durchschlagspannung geben viel genauere Resultate über die Güte



der Materialien. Die Versuche sind möglichst der Praxis angepasst und zwar sowohl in kalten, warmen ca. 100° C und feuchtem Zustande. Ich gebe in folgendem einige Versuchsresultate, welche von Dr. Hollmann gefunden wurden.

Material	Dicke in mm	Trocken Volt (Durchschlagswerte)	Feucht
Weißer Marmor	18,0	26 000	—
Roter "	18,0	10 000	—
Schiefer	18,0	6 000	—
Preßspanarten	1,0	11—20 000 (kalt)	11—16 000
"	1,0	9—20 000 (warm)	—
Mikanitarten	1,0	24—25 000 (kalt)	—
		23—24 000 (warm)	—
Hartgummifibren	—	6—19 000 (kalt)	3—18 000
		5—18 000 (warm)	—

Man ersieht aus diesen wenigen Daten, daß die Durchschlagswerte je nach dem Fabrikat und dem jeweiligen Zustand des Materials sehr verschieden sein können.

Weitere wertvolle Angaben über die Durchschlagspannung für Ebonit und die verschiedensten Glasarten finden sich in den Arbeiten von J. Moscicki in der Elektrotechnischen Zeitschrift 1904.

Sulfitsprit für Kunstseide. Die Kunstseidenfabrik in Sárvár, Ungarn, welche das Chardonnet Verfahren anwendet und jährlich 2500 hl Sprit braucht, will versuchen, die ungarischen Zellstoffabriken zur Herstellung von Sulfitsprit nach dem schwedischen Verfahren von Ekström und Wallin zu bewegen. Man unterhandelt jetzt mit dem Finanzministerium, um Erlaubnis zu erhalten, für Kunstseidenherstellung Sprit ohne Besteuerung zu erzeugen. „Svensk Pappers-tidning", welche dies mitteilt, wirft die Frage auf, ob es nicht zweckmäßig wäre, in Schweden Herstellung von Kunstseide aus Zellstoff mit Anwendung von Sulfitsprit zu versuchen, da es schwierig ist, sein mehrere für diesen Sprit passende Anwendung in genügend großem Maße zu finden. Das genannte sei von den zwei bekannten Sulfitspritverfahren vielleicht nicht das beste, aber doch anwendbar.

(Papierztg.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

51 Sch. 44 044. Werkzeug zum Verlegen von Linoleum mit einem für den Hammerschlag geeigneten Werkzeugs geeigneten Kopf. — Ernst Schilling, Tuttlingen a. D. — 1. VI. 12.

12o. C. 21 962. Verfahren zur Darstellung von Xanthen-lösungen und deren Homologen. — Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg. — 24. V. 12.

12o. C. 21 994. Verfahren zur Änderung der Löslichkeit von Acetylzellulose. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, und Dr. Arthur Lunze, Hermsdorf b. Berlin. — 30. V. 12.

12o. F. 34 000. Verfahren zur Darstellung von Xanthen und ihrer Zus. z. Pat. 257 145. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 20. VI. 12.

12o. K. 52 466. Verfahren zur Gewinnung von Xanthen und anderen ungesättigten Verbindungen. — Albert Gerlach und Rudolf Kretschmer, Hannover. — 23. IX. 12.

12o. K. 52 469. Verfahren zur Gewinnung von Xanthen und anderen ungesättigten Verbindungen. Zus. z. Anm. K. 52 466. Albert Gerlach und Rudolf Kretschmer, Hannover. — 23. IX. 12.

22b. J. 14 623. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseacetatlösungen. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 4. VII. 12.

22h. K. 51 694. Verfahren zur Herstellung eines hellen Lackes aus einer gereinigten fumaronhaltigen Steinkohlenteerfraktion (Sdpt. 160—175°). Dr. F. Walter Kunstler, Berlin-Wilmersdorf. — 28. IX. 12.

29b. B. 66 196. Verfahren zur Herstellung einer Viskoselösung aus Holzzellstoff. — Dr. Arnold Bernstein, Charlottenburg. — 3. IX. 12.

29b. St. 16 230. Verfahren zur Gewinnung von Zellulosegebilden, insbesondere Fäden und Films aus Viskose. — Dr.-Ing. Emil Stiasny, Hannover. — 16. II. 12.

39a. B. 64 219. Verfahren zur Herstellung von Vulkanfiber ganz oder teilweise zur Celluloid bestehender Seele. — Edouard Bénédictus, Paris. — 21. VIII. 11.

39a. D. 27 961. Verfahren zum Befestigen des Walzbezugs mittels eines auf den Kern einer Gummiwalzen. — Deutsche Gummi- und Guttaperchawaren-Fabrik G. m. b. H., Charlottenburg. — 6. XII. 12.

39b. F. 35 729. Verfahren zur Darstellung eines dem Weichgummi ähnlichen Produktes. Zus. z. Anm. F. 35 310. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. — 24. XII. 12.

39b. K. 51 156. Verfahren zur Herstellung einer als Gummiersatz oder als Klebmittel brauchbaren Masse. — Thomas David Kelly, Southend-on-Sea (Engl.). — 15. IV. 12.

39b. W. 61 245. Verfahren zur Herstellung von Kautschukregenerates aus zellulosehaltigen Kautschukabfällen. — Orris A. Wheeler, Edward D. Loewenthal und Berthold Loewenthal, Chicago. — 30. XII. 12.

39b. F. 35 219. Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi nahestehenden Produktes. Zus. z. Pat. 254 680. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln u. Elberfeld. — 15. XI. 12.

39b. F. 35 730. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. Zus. z. Anm. F. 34 510. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. — 24. XII. 12.

39b. L. 27 605. Verfahren zur Erzielung langandauernder Weichheit und Geschmeidigkeit geformter Gebilde aus Zellulosederivat. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 31. III. 09.

39b. Sc. 15 406. Verfahren zur Herstellung biegsamer Felle mit einer zwischen zwei lackartigen Schichten befindlichen metallischen Zwischenschicht aus Wismutamalgam; Zus. z. Pat. 231 150. — Dr. Albert Stiehel, Frankfurt a. M. — 8. IV. 13.

54d. T. 16 016. Kegelförmige Garnspule aus faserigem Stoff wie Papier, Pappe o. dgl. und Verfahren zu ihrer Herstellung. — Henry L. Tiffany, New Bedford, Mass., V. St. A. — 29. IX. 11. (3. I. 11).

Erteilungen:

21h. 263 310. Verfahren zur Gewinnung von Harzen, insbesondere Erdharzen aus natürlichen Harzgemengen und Rohharzen. — Camillo Meilbeck, Starnberg. — 8. III. 12.

22h. 263 194. Überzugmittel für Harte. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 28. IX. 12.

22i. 263 403. Verfahren zur Herstellung eines Pflanzengummis oder Pflanzenschleims aus den Samenkörnern des Johannisbrotbaumes. — Adrien Pinel, Paris. — 20. I. 12.

38c. 263 375. Verfahren zur Herstellung als Schreiber imprägnierter, Ausstichstoff o. dgl. geeigneter Ölgemische. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. — 8. XI. 08.

38g. 313 881. Verfahren zur Herstellung von Rohpapeplatten aus flachen Korkspänen. — Industrie-Gesellschaft m. b. H., Wiesbaden. — 30. VI. 12.

38h. 263 658. Verfahren zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus Hölzern, z. B. Juniperusarten, um diese zur Verarbeitung auf Bleistifte oder für sonstige Zwecke geeignet zu machen. — Aktieselskabet „Lignum", Kastrup b. Kopenhagen. — 19. II. 10.

39b. 263 037. Verfahren zur Herstellung einer für die Verarbeitung auf plastische Massen besonders geeigneten Kaseine. — François Lebreil, Villeurbanne, Rhône u. Raoul Dangereux, Lyon. — 19. XII. 11.

39b. 263 906. Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen. — Celluloid Company, New-York. — 8. V. 10.

39b. 263 109. Verfahren zur Herstellung unlöslicher Massen aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Fritz Pollak, Berlin. — 19. IX. 12.

39a. 262 994. Vulkanisiervorrichtung zum Ausbessern von Gummischläuchen. — Toledo Compounding Seals Company, Toledo, V. St. A. — 25. VII. 11.

86c. 263 120. Verfahren zur Herstellung von Geweben aus künstlichen Fäden. — Bruno Roland, Dresden. — 5. VIII. 11.

Gebrauchsmuster:

39a. 560 461. Vulkanisierapparat mit Dampfstrom. — Fleming & Co. G. m. b. H., Charlottenburg. — 23. VI. 13.

39a. 560 462. Vulkanisierapparat mit getrennten Wasser- und Dampfräumen. — Fleming & Co. G. m. b. H., Charlottenburg. — 23. VI. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw

unter Mitwirkung von Dr Paul Alexander (Berlin), Dr L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr M. Bamberger (Wien), Dr Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr Ernst Beel (Tetschen), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr Rudolf Ditmar (Graz), Baurat Dr Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr Arthur Eichengrün (Berlin), Dr H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gentzmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr Harries (Kiel), Professor Dr Alois Herzog (Sorau), Professor Dr F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Flörsheim), Professor Dr A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr O. Kausch (Berlin), Dr A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr J. Marcusson (Berlin), Professor Dr W. Massot (Krefeld), Dr Carl Piest (Hanau), Professor Dr Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr Karl Süvern (Berlin), Dr W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr Richard Escales (München)

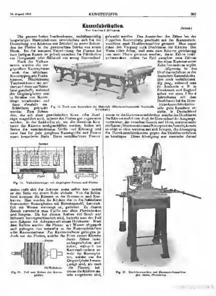
15. August 1913	[illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München [illegible]	3. Jahrgang Nr. 16

Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen u. dgl. aus Phenol und Formaldehyd.

Tabellarische Zusammenstellung von Dr Oscar Kausch-Berlin.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Arthur Smith in Bexley (Kent, England)	D. R. Patent Nr. 112685, österr. Patent Nr. 8198	Einwirkenlassen von Azetaldehyd auf Phenol unter Zusatz von mit Salzsäure gesättigtem Methylalkohol oder Paraldehyd = Ebonit oder Holzersatz.
Adolf Luft in Lemberg	D. R. Patent Nr. 140552 (25. IV. 02), franz. Patent Nr. 330 991, österr. Patent Nr. 11 057	Die durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol hergestellte spröde und undurchsichtige Masse wird in Azeton, Alkohol, Glyzerin, organischen Säuren u. dgl. gelöst, darauf es aus zweckmäßigsten in Formen vergossen, angedickt und getrocknet = durchsichtige Masse, durch Zusatz von Füllstoffen = Hartgummiersatz erhalten.
William Henry Story in London	D. R. Patent Nr. 173 990 (23. IV. 03)	Formalin und Phenol werden im Verhältnis von 2 zu 3 Gewichtsteilen miteinander gemischt, am Rückflußkühler bis zur Mildigkeit der Masse gekocht, dann bis zur zähen Masse eingedickt und schließlich bei etwa 90° bis zur Erhärtung getrocknet = Ebonitersatz.
Fabriques de Produits de Chimie Organique de Laire in Paris	D. R.-Patent Nr. 189 262 (19. VII. 05), franz. Patente Nr. 359 180 und 361 539 und 26	Die Kondensationsprodukte aus Phenolalkoholen werden auf 100° am besten im Vakuum, erhitzt = Harzersatz.
Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 206 904 (6. VII. 07), Nr. 237 120 (21. X. 08), Zusatz zu Patent Nr. 206 904, schweiz. Patent Nr. 19 413, österr. Patent Nr. 45 474, amerik. Patent Nr. 966 823, belg. Patent Nr. 27 098/1908	Nach eingetretener Kondensation der Phenole mit Aldehyden werden Stearinsäure mit Alkohol, Glyzerin o. dgl. verdünnt) oder Stoffe ebenso bindende Stoffe oder saure Salze ausgesetzt = Hartgummiersatz.
Dr Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 233 711 (5. VIII. 09), österr. Patent Nr. 52 791, amerik. Patente Nr. 942 858 und Nr. 011 808, schweiz. Patente Nr. 15 526 und Nr. 56 661, Zusatz Nr. 11 694 zum franz. Patent Nr. 386 422	Phenole werden mit Aldehyden unter Zusatz von Füllstoffen kondensiert = Isolierungen, Hartgummiersatz.
Dr Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 279 882 (1. VIII. 09), amerik. Patent Nr. 011 402	Phenole und Aldehyde werden kondensiert und Wärmeleiter (Graphit, Metall) zugesetzt = Antifriktionsmaterial.
Bakelite Gesellschaft m. b. H. in Berlin	D. R.-Patent Nr. 258 639 (1. II. 07), schweiz. Patente Nr. 45 487 und Nr. 45 785, franz. Patent Nr. 386 422, schweiz. Patente Nr. 942 699 und Nr. 942 700	Die Phenole werden mit Formaldehyd oder mit mehr Kondensierenden Stoffen oder mit mehr Formaldehyd und Kondensationsmitteln als zur Bildung in organischen Lösungsmitteln löslichen Produkte erforderlich ist, erhitzt = Isoliermassen.
Bakelite Gesellschaft m. b. H. in Berlin	D. R. Patent Nr. 233 803 (27. II. 10.)	Die in den üblichen Phenol-Aldehydkondensationsprodukten enthaltenen farbstoffbildenden Körper werden vor der Erhärtung durch Extraktionsmittel (Aether, Epichlorhydrin) entzogen = Farblose Massen.
Dr Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 237 093 (21. I. 08), belg. Patent Nr. 197 111/1908, franz. Patent Nr. 386 427	Eine Mischung aus Phenolen und Formaldehyd oder deren Kondensationszwischenprodukte werden der vereinten Wirkung von Wärme und Druck so lange ausgesetzt, bis das erhaltene Produkt unschmelzbar und unlöslich ist.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	D. R. Patent Nr. 237790 (20. XI. 06), österr. Patent Nr. 41816, amerik. Patente Nr. 939966, Nr. 942699 und Nr. 942700	Die Reaktion zwischen Phenol und Aldehyd wird bis zur Bildung eines in Alkohol unlöslichen, in Phenol und Aceton aber noch quellbaren, bei gewöhnlicher Temperatur harten Zwischenproduktes fortgeführt und dann nach Erreichung der endgültigen Form wird das Endprodukt erhitzt.
Bakelite Gesellschaft m. b. H. in Berlin	Österr. Patent Nr. 54959, schweiz. Patent Nr. 61966, amerik. Patent Nr. 1018474	Vor oder während der Härtung der Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte mittels Säuren wird Formaldehyd einwirken gelassen = Faßlose Massen.
Lea Fondelta Chimique de la Croisey	Schweiz. Patent Nr. 43883	Formaldehyd und Glycerin werden in Gegenwart eines Katalysators erhitzt und dann auf 50° abgekühlt. Hierauf wird Phenol zugesetzt. Das Gemisch ergibt auf 100—130° erhitzt einen Harzersatz.
Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	Schweiz. Patent Nr. 41866, amerik. Patent Nr. 942808	Ein bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd erhältliches Zwischenprodukt soll mit einer Einlage (Faserstoff, Wärmeleiter, Schleifmittel) versehen = Pendengemeterial.
Adolf Luft in Lemberg	Amerik. Patent Nr. 84273, öst. Patent Nr. 11265/1902	Phenole, Aldehyde und Kampfer werden gemischt, erhitzt und gewaschen sowie getrocknet = Harzersatz.
Ludwig Berend in Krefeld	Amerik. Patent Nr. 443724	Man löst Leim in Phenol und läßt Formaldehyd darauf einwirken = glasartige Masse.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1020593	Man gewinnt einen schmelzbaren Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukt durch ein Kondensationsprodukt von Ammoniak und Formaldehyd ein und erhitzt das Gemisch = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1020594	Gemisch eines Phenol-Aldehyd-Kondensationsproduktes mit Phthalsäure = Hartgummiersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1022794	Die Kondensation von Phenol und Formaldehyd wird durch eine geringe Menge eines Kondensationsmittels gebildet; das erhaltene Produkt wird erhitzt bis zur Wasserentziehung, dann mit Phenol gemischt und nochmals erhitzt = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1033044	Phenol wird in eine Form eingebracht, in diese in einem geschlossenen Gefäß Formaldehyd eingepreßt und unter Druck erhitzt = Phenol-Körper.
Kurt Albert und Ludw. Berend	Amerik. Patent Nr. 1040854, franz. Patent Nr. 436130	Man erhitzt eine konzentrierte alkalische Lösung von Kasein und Phenol mit Formaldehyd oder solchen entwickelnden Substanzen und erhitzt alsdann das harzartige Produkt darauf noch höher = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1046137, brit. Patent Nr. 6139/1911, franz. Patent Nr. 429292	Phenol-Formaldehyd (Marfgias) Kondensationsprodukte gemischt mit Chlornaphthalin, Phenol oder einem anderen halogenierten Phenolderivat wird ferner Lösung = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1048079, brit. Patent Nr. 3496/1911	Ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit dem Hexamethylentetramin wird zermahlen und das erhitzt wurde = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N.-J.)	Amerik. Patent Nr. 1047484, brit. Patent Nr. 21039/1911	Wasserfreies Phenolkondensationsprodukt und eine wasserfreie Formaldehyd erzeugende Substanz wird erhitzt = Harzersatz.
Walter Claypoole in Thornton Heath Surrey	Brit. Patent Nr. 7122/1908, franz. Patent Nr. 394618	Phenol, Kresol o. dgl. wird mit Formaldehyd und Alkali erhitzt bei gewöhnlichem Druck = Harzersatz.
Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 6429/1911, franz. Patent Nr. 392651	Phenol und Formaldehyd im Ueberschuß werden verwendet = Kondensationsprodukt.
Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 6430/1911, franz. Patent Nr. 391911, Zusatz Nr. 13484 und Nr. 12946	Man läßt Formaldehyd vor oder während der Erhärtung auf die Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in Gegenwart einer geringen Menge eines Kondensationsmittels = Kondensationsprodukt.
William H. Story	Franz. Patent Nr. 381015, Zusatz Nr. 9861	Man läßt ein Gemisch von 50 Teilen Phenol und 30 Teilen Formalin stehen bis zur Erstarrung einer sirupösen Masse, die beim Abkühlen erhärtet = Edelharz.
Société Les Produits de la Croisey Limited	Franz. Patent Nr. 390715	Man kondensiert einen Alkohol mit einer Substanz wie Glycerin, dann läßt man Phenol darauf einwirken = Harzersatz.
Louis Hahn	Franz. Patent Nr. 392313, Zusatz Nr. 10816	Man läßt ein Phenol oder Naphthol mit Formaldehyd in Gegenwart von Anilin oder Anilinsalz reagieren = Harzersatz.
Société Les Produits de la Croisey Limited	Franz. Patent Nr. 392774	Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, Alkohol, Aether usw. = Harzersatz.
Compagnie Générale d'Electricité	Franz. Patent Nr. 406686	Kondensation von Phenol mit Formaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid = Harzersatz.
Emanuel Nos	Franz. Patent Nr. 418061	Phenol, Stärke und gelöstes alkalisches Phenol werden erhitzt und mit Stärke, Harz, Formaldehyd und einer Säure versetzt = Harzersatz.
Fritz Pollack	Franz. Patent Nr. 429404	Formaldehyd läßt man auf Phenol oder die löslichen Phenol-Aldehydprodukte in Gegenwart von höchstens 11% Säure einwirken = Harzersatz.
Heinrich Koslach	Franz. Patent Nr. 436868	Kondensation von Phenol und Formaldehyd in Gegenwart von Ammoniak und Schwefelammonium und Erhitzen und Pressen der Produkte = Harzersatz.
Jonas W. Aylsworth in East-Orange (N. J.)	Franz. Patent Nr. 435941	Ein Formaldehyd-Phenolprodukt wird mit Kautschuk und einem Vulkanisationsmittel gemischt und erhitzt = Harzersatz.



Kammfabrikation.

(Schluß.)

Von Gerhard Böhmer

Die ganzen bisher beschriebenen, verhältnismäßig langwierigen Manipulationen vereinfachen sich bei der Herstellung von Kämmen aus Zelluloid zu einem Schneiden der Platten in die gewünschte Stärke von einem Block. Bei der weiteren Verarbeitung der Platten bis zum fertigen Kamm ist jedoch zwischen der Fabrikation aus Hartgummi oder Zelluloid nur wenig Unterschied.

Nach der Vulkanisation werden die vorgepreßten Kammplatten nach den einzelnen Kammtypen wie Frisierkämme, Staubkämme, Taschenkämme etc. sortiert und dann zur Schleiferei geschafft, während die Originalplatten erst in Streifen von Kammlänge zerschnitten und dann ebenfalls zur Schleiferei gebracht werden. Zum Schneiden, das mit einer gewöhnlichen Kreis- oder Bandsäge ausgeführt wird, müssen die Platten gut angewärmt werden. In der Schleiferei, wo die einzelnen Konturen der Kämme nachgeschliffen werden, finden wir Steine der verschiedensten Größe und Körnung und zwar fast für jede gangbare Kammgröße und Fasson einen besonderen Stein. Diese verschiedenen Fasson-

Fig. 14. Tisch zum Auswalzen der Matrize (Maschinenfabrik Humboldt, Köln-Kalk).

Fig. 15. Vulkanisierwagen mit eingelegten Formen und Platten

steine stellt sich der Arbeiter meist selbst her, indem er den Stein mit einem Rohr abdreht. Von der Schleiferei kommen die Kämme in die Reiberei und Karbeiten. Hier werden die Rücken der in der Schleiferei fassonierten Kammplatten mit Bimssteinmehl, das reichlich mit Wasser vermengt ist, gerieben. Zu diesem Zweck verwendet man Puffe aus alten Pferdedecken und Seegras. Da bei diesem Reiben viel Staub und Schmutz herumgeschleudert wird, bedeckt man den Puff zum Schutze des Arbeiters mit einem Holzkasten. Nach dem Reiben werden die Platten mit Wasser abgespült und gelangen nun entweder in die Kammschneiderei oder Kammstecherei. Zur Kammstecherei gelangen jedoch nur die Platten, welche die Form zweier Kämme haben, deren Zähne ineinandergeschoben sind, während zur Kammschneiderei sowohl die Kammplatten, welche aus der Originalplatte herausgesägt sind, als auch die Platten, bei denen die Kämme einzeln vorgeformt sind, gebraucht werden. Das Ausstechen der Zähne bei der doppelten Kammplatte geschieht mit der Kammstechmaschine, auch Doublirmaschine genannt. Man nennt daher den Vorgang auch Doublieren der Kämme. Der Name rührt daher, weil stets zwei Kämme gleichzeitig aus einer Platte getrennt werden, deren Zähne ineinandergesteckt, indem das Feld zwischen zwei Zähnen des einen Kammes einen Zahn des anderen ergibt.

Fig. 16. Puff zum Reiben der Kammplatten.

Allgemein ist das Doublierverfahren in der deutschen Kammfabrikation noch verhältnismäßig jung, während man im Auslande z. B. in Frankreich und England schon vor etwa 3 bis 4 Jahrzehnten mit dem Doublieren bei der Hornkammfabrikation sehr gute Resultate erzielte. In Deutschland waren es die Gummiwarenfabriken, welche das Doublieren der Kämme einführten, doch der Unterschied der Ausgangsmaterialien der zwischen Gummi und Horn, ersteres mehr ein Kunst-, letzteres ein reines Naturprodukt, besteht, konnte es nicht so ohne weiteres mit sich bringen, die Abneigung der Hornkammfabrikanten gegen das Doublierverfahren zu beseitigen. Diese Abneigung war einerseits darauf

Fig. 17. Doubliermaschine und Kammstechmaschine (Ed. Mech, Pforzheim).

zurückzuführen, daß zu damaliger Zeit in Deutschland allgemein noch keine leistungsfähigen Doubliermaschinen gebaut wurden, denn die Gummikammfabrikanten fertigten sich solche Maschinen nur für ihren eigenen Bedarf an, oder ließen sich solche nach ausländischem Muster herstellen. Zurzeit sind in Deutschland Doubliermaschinen aller Systeme in der Kammindustrie vertreten, d. h. wir finden deutsche, französische und englische Fabrikate. Doch muß anerkannt hervorgehoben werden, daß die deutschen Maschinen am meisten vertreten sind. Einigen deutschen Maschinenfabriken ist es gelungen, im Laufe der Zeit erstklassige Fabrikate auf diesem Gebiete auf den Markt zu bringen und auch im Auslande machen sich die deutschen Konstrukteure

Bewegung gesetzt. Gleichfalls sind Exzenter für die Messer, welche in einer Einspannvorrichtung befestigt werden, vorhanden. Diese zwei Messer sind in der Form der Zähne zueinander in schrägem Winkel eingestellt. Der Vorgang des Kammstechens ist nun kurz folgender: Die gut angewärmte Kammplatte wird in den in der Figur sichtbaren Schlitten mit Hilfe eines Hebels eingespannt; der Schlitten wird dann durch den rechts in der Figur sichtbaren Hebel mit der Hand soweit nach links verschoben, bis die Kammplatte mit dem ersten Zahn unter dem Messer steht und dann die Maschine in Bewegung gesetzt. Die Maschine arbeitet dann derart, daß, während das eine Messer sich hebt, der Schlitten das zu bearbeitende Stück um soviel vor-

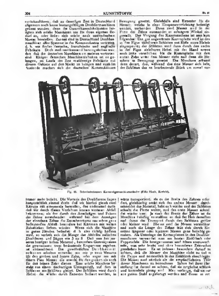


Fig. 13. Schwedewieser Kammstegmaschinenbauer (Fritz Huch, Krefeld).

immer mehr beliebt. Die Vorteile des Doublierens liegen hauptsächlich einmal darin, daß wir hierbei gleich zwei Kämme mit einemmale herstellen, das andere mal darin, daß wir durch dieses Verfahren keinen weiteren Abfall bekommen, als den durch das Anschleifen und Fräsen der Zähne entstehenden, während bei dem Aussägen der einzelnen Zähne die Zwischenräume uns schon ganz bedeutenden Abfall, besonders bei Kämmen mit weiten Zahnlücken liefern würden. Wenn sich die Maschine in guten Händen befindet, d. h. also richtig bedient wird, so verhält sich die Menge der Abfälle zwischen Doublieren und Sägen wie 3 zu 5. Daß nun bei unserem heutigen hohen Material, besonders Gummipreisen die gewonnenen zwei bedeutende Ersparnisse ergeben, ist einleuchtend. Die gewöhnlichen Doubliermaschinen arbeiten entweder mit mit je zwei Messern für den groben und feinen Zahn, oder sogar nur mit einem Paar Messer, die sowohl für den groben als auch für den feinen Zahn dienen. Eine solche Maschine besteht aus einem tischartigen Untergestell, auf dem in Schienen ein Schlitten gleitet. Der Schlitten wird durch Hebel, der wieder durch Exzenter bedient werden, in

wärts transportiert, als es die Breite des Zahnes erfordert, gleichzeitig senkt sich das andere Messer, durchschneidet das Material, hebt sich wieder und der Schlitten schiebt die Platte weiter, und das erste Messer schneidet wieder usw. Je nach der Breite der Zähne ist die Maschine beliebig verstellbar, so daß der Hub derselben und damit der Transport durch den Schlitten größer oder kleiner wird. Ebenso sind die Messer verstellbar und auch die Länge der Zähne läßt sich durch Einsetzen längerer oder kürzerer Messer ganz beliebig gestalten. Als Unterlage der Kammplatten in den Doubliermaschinen verwendet man am besten Zinkblech oder Pappetafeln. Die letztgenannten sind öfters auszuwechseln, was sehr leicht und ohne besonderen Zeitverlust geschehen kann. Es ist indessen besonders darauf zu achten, daß die Messer der Maschine nicht zu tief in die Pappe und namentlich in das Zinkblech einschlagen. Die Messer sind natürlich als die empfindlichsten Teile dieser Maschinen zu bezeichnen. Schon bei ihrer Herstellung ist darauf zu achten, daß sie möglichst schlank und keilförmig sind. Man verlangt, daß sie nur aus gutem Stahl angefertigt werden und dieser in erster

warmem Zustande abgehämmert ist, damit die Messer möglichst widerstandsfähig sind. Messer, welche aus Stahlblech gefertigt sind, ohne gehämmert zu sein, halten lange nicht so gut und liefern bei weitem nicht so gute Fabrikate. Das Härten der Messer muß ebenfalls mit



Fig. 19. Kammschneidemaschine (Ed. Mech. Pforzheim)

größter Vorsicht geschehen, besonders dürfen sie sich nicht verziehen, da sie dann vollständig unbrauchbar sind. Beim Feilen der Messer ist darauf zu achten, daß die Haken, die das Abschneiden der Zähne besorgen, ganz gleichmäßig hoch und stark sind, da, wenn dies nicht der Fall ist, kein schöner gleichmäßiger Grund der Kämme erzielt werden kann. Denn wenn die Haken nicht scharf und eckig sind, so wird der Grund des Kammes halb rund oder sogar zackig. Auch nach dem Abziehen auf einem Abziehstein ist endlich darauf noch zu achten, daß sich kein Grat an den Seiten derselben gebildet hat. Da es auch vorkommen kann, daß sich während der Verarbeitung ein Grat an den Messern bildet, so ist derselbe sofort abzunehmen und zu diesem Zwecke die Messer aus der Maschine zu nehmen, um den Grat zu entfernen. Denn hat sich ein Grat an den Messern gebildet und wird trotzdem mit denselben weiter gear-



Fig. 21. Schleif- und Poliermaschine für Kämme mit Kugellager (Hugo Dietzel, Hannover).

beitet, so wird die Innenseite der Kammzähne sehr rauh, so daß der Kamm bei seinem Gebrauch in den Haaren hängen bleibt und mitunter nicht geringe Schmerzen verursachen kann und wird naturgemäß vom Abnehmer beanstandet.

Auf den Doublirmaschinen lassen sich alle Sorten Kämme rasch und billig herstellen, deshalb wird dieses Verfahren namentlich für billigere Kämme vielfach angewandt. Doch wenn die Messer in der Maschine gut eingestellt sind, der Schnitt ein glatter ist, so kann der doublierte Kamm mit jedem geschnittenen Kamm konkurrieren, ausgenommen allerdings feine Qualitätsware mit sehr engen Zwischenräumen.

Ein Hauptübelstand, der sich beim Doublieren der Kämme öfter bemerkbar macht, ist das sogenannte Mischen, d. h. also daß die Zähne an demselben Kamm in der Reihenfolge einmal dick und einmal dünn ausfallen. Die Ursache des Mischens kann teils an der Maschine, teils aber auch am Arbeiter liegen. Wird nämlich die Maschine zu warm, so geht sie sehr leicht und die Folge ist, daß sie mischt. Andererseits kann das Mischen auch von den Messern kommen; in diesem Falle ist als charakteristisches Zeichen immer zu beobachten, daß das Mischen immer auf der Unterseite des Kammes stärker hervortritt. Läuft die Maschine leicht, so ist der Schlitten fester anzuziehen. Kommen jedoch die Messer in Frage, so sind die Messer aus der Maschine zu entfernen, nachzusehen und falls sich der Grund des Mischens nicht finden sollte, was allerdings selten der Fall ist, durch neue zu ersetzen. Bei zu kleinig zugefeilten Messern kommt es häufig vor, daß sie bei starkem Material an der Oberseite des Kammes und zwar auf derjenigen Seite, die den Messern entgegensieht, die Zähne mitunter verdrängen und dieser dann



Fig. 20. Kammschneiderei (Hannoversche Gummiwerke „Excelsior", Hannover-Linden).

jedesmals schief in dem Kamm steht, deshalb müssen die Messer, wie bereits erwähnt, stets schlank und allmählich verlaufend zugefeilt sein.

Viele deutsche Gummiwarenfabriken benutzen aber auch Doubliermaschinen, welche mit einem sogenannten Pantograph ausgestattet sind. Diese Maschinen benutzen dann drei Messer für den groben Zahn, außerdem ist an die Maschine eine Schablone eingebaut, welche genau dem Kammmuster entspricht. Die Schablone gibt nun dem Pantograph die Führung, welcher seinerseits diese wieder auf die Messer überträgt und zwar in der Weise, daß der Grund des Kammes genau der Form derselben angepaßt ist. Zu derselben Zeit, zu welcher

der grobe Zahn dechiert wird, nicht ein anderes Messerpaar den feinen Zahn aus. Dieses Messerpaar wird jedoch vom Pantograph nicht beeinflußt, so daß ein gerader Grad erzielt wird. Man wendet also den Pantograph hauptsächlich bei Kämmen mit gebogener oder geschweifter Fasson an. Der Vorteil des Pantograph besteht ein darin, daß bei seiner Anwendung das sonst übliche und notwendige Nachschneiden der groben Zähne und die damit verbundenen Verluste und Nachteile in Wegfall kommen. Außerdem gestattet er ein gleichmäßigeres, exaktes Arbeiten.

Bei den einzeln vorgeformten Kammplatten sowohl wie bei denjenigen Kammplatten, welche aus den Originalhartgummiplatten herausgearbeitet sind, werden die Zähne ausschließlich mit sogenannten Kammschneidemaschinen ausgeschnitten. Es sind dann hauptsächlich Artikel mit feinen Zähnen, wie Frisier-, Staub-, Locken- und Einsteckkämme, für welche nur dieses Verfahren zur Herstellung der Zähne anwendbar ist und für die das



Fig. 25. Kammpolierrad (Hannoversche Gummiwerke „Excelsior“, Hannover-Linden).

Doublierverfahren nicht in Betracht kommen kann. Das Aussehen der geschnittenen Kämme ist auch um bedeutend sauberer und eleganteres als das der gestochenen. Die einzelnen Systeme der Kammschneidemaschinen unter sich sind sehr verschieden und diesem Umstand bedingt es, daß zur sachlich richtigen Bedienung derselben eine solche Erfahrung und eingehende Maschinenkenntnis bei den Arbeitern vorhanden ist. Fig. 17 zeigt eine automatische Maschine mit ihrem Untergestell, wie sie für Stachkämme in Anwendung ist. Das Schneiden selbst, welches als eine der heikelsten Arbeiten in der Kammfabrikation zu betrachten ist, geht in folgender Weise vor sich. Die zu schneidende Kammplatte wird in die Kloppe eingespannt und der Schlitten soweit nach links geführt bis die Kammplatte direkt vor der Säge steht. Beim Schneiden wird dann der Schlitten mit Kloppe und Kammplatte durch einen Exzenter gegen die schnellrotierende Säge gedrückt und hierauf wieder durch eine Feder von der Säge automatisch zurückgezogen. Alsdann gleitet der Schlitten durch eine Radübersetzung um einen Zahn nach rechts und es folgt wieder der eben beschriebene Vorgang des Schneidens, der sich so oft wiederholt, bis alle Zähne geschnitten sind. Der bei dem Schneiden erzeugte Staub wird in Gefäßen, die unter der Maschine stehen, gesammelt und nach dem Reinigen zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Ein Hauptaugenmerk ist bei den Schneidemaschinen auf das Schärfen und Einspannen der Säge zu richten, da es einleuchtend ist, daß die geringste Verschiebung im Lager oder Lockerung der Säge sich auf die Herstellung der Zähne überträgt und ungleichmäßige und unsaubere Ware liefert. Für den

feinen Zahn kommen Sägen in einer Stärke von nur 0,15 bis 0,5 mm in Betracht. Um diese zu schärfen, hat man sich früher ausschließlich in der Weise, daß man die Säge auf ein sehr sorgfältig wagerecht glatt gehobeltes Brett auflegte und mit demselben auf einer Werkbank einspannte oder auf einem ebenen Tisch befestigte. Darauf nahm man eine scharfe, nicht zu starke Dreikantfeile, feilte die Zähne der Säge auf beiden Seiten und die Spitzen derselben recht gleichmäßig und scharf ab, worauf dann der beim Feilen entstandene Grat sorgfältig entfernt wurde. Bei dieser Arbeit kam es nun leicht vor, daß bei nicht ganz gleichmäßiger Auflage der Säge diese beim Feilen verbogen wurde und beim Reibieren schleudern mußte. Ein Reparieren des Schadens durch Hämmern war meist ohne Erfolg, so daß derartig verdrückte Sägen überhaupt nicht mehr zum Schneiden der Kämme benutzt werden konnten. Nach dem Feilen wird die Säge in die Welle eingespannt, damit das „Abziehen“ vorgenommen werden kann. Beim Einspannen ist darauf zu achten, daß die Welle nicht zu stark zwischen den beiden Körnern angeklemmt ist, sondern daß sie ein wenig, wenn auch nur einen winzig kleinen Spielraum hat, damit sie spie-

Fig. 28. Schleif- und Poliermaschine mit Leder- und Tuchrad (Lorenz & Fahrmann, Altenburg S.-A.).

lend leicht rotieren kann. Ist nämlich die Führung der Welle zu stramm, so ist die Gefahr vorhanden, daß sie sich warm läuft und die Spitzen der Körner sich in den Vertiefungen festbrennen, so daß die Welle nicht mehr gleichmäßig rotiert, daß sie sich „schert“, wie der Fachmann sagt. Ist dagegen die Führung der Welle zu lose eingezogen, so wird die Säge beim Schneiden schlagen und wird man fehlerhafte Kämme erhalten. In beiden Fällen ist also an ein exaktes Arbeiten nicht zu denken, es sind deshalb Kugellager für Kammschneidemaschinen vorteilhafter als solche mit Lagerung in Körnerspitzen, da die letzteren sich nicht stark und schnell abnutzen und deshalb ein exakteres Arbeiten gewährleisten. Zum „Abziehen“ bedient man sich eines Schmirgelsteines, um die Spitzen der zu langen Zähne, welche weiter als die übrigen herausstehen, gut abzuschleifen. Diese müssen dann wieder mit einer sehr feinen dreikantigen Feile mit Doppelschlichthieb, am besten mit einer sogenannten Stubbsfeile, einzeln nachgefeilt und der entstandene Grat wiederum abgenommen werden. Das letztere geschieht am besten dadurch, daß man mit der einen Hand die Welle langsam dreht und die Feile an die Säge leicht anlegt. Von der vorstehenden Schärfmethode ist man jedoch immer mehr abgegangen, seit dem hierfür Spezialmaschinen konstruiert sind, die sich gut bewährt haben. Es ist natürlich selbstverständlich, daß diese kleinen empfindlichen Kammschneidemaschinen immer sauber und gut geschmiert sein müssen, da schon durch die schnelle Umdrehung der Welle und die dadurch erzeugte große Wärmeentwicklung die Maschine an sich stark abgenutzt wird. Daß diese Art der Fabrikation, das Schneiden der Zähne, etwas mehr Abfall

erfordert, als das Doublieren, ist natürlich, da die Zwischenkämme, die bei letzterem Verfahren die Zähne des zweiten Kammes bilden, beim Ausschneiden als Abfall stückweise herausfallen. Der nach dem Schneiden zwischen den Zähnen haftende Staub wird mit einer rotierenden, trockenen Bürste entfernt. Bei den doublierten Kämmen müssen jetzt noch die Eckzähne sämtlicher Kämme an einem Sandstein auf gleiche Höhe geschliffen werden. Alsdann haben wir die Kämme, sowohl doublierte als auch geschnittene, natürlich erst noch in ganz rohem Zustande vor uns, denn die Zähne sind noch mehr kantig, gleichmäßig dick etc. etc., alles ist noch eckig und muß „gebrochen" zugespitzt und abgerundet werden. Diese weitere Bearbeitung geschieht mittels des Fräsens. Ist dieses geschehen, so geht man weiter zum Bimsen über, was wiederum in der Raboterei vorgenommen wird. Der Kamm wird zu diesem Zweck in eine Schablone gelegt, in ein Gemisch von Bimssteinmehl, Kohlenstaub und Wasser getaucht und dann gegen einen nassen Lederpuff gedrückt. Diese Lederpuffs besitzen eine Umdrehung von ziemlich hoher Tourenzahl und bewegen sich langsam nach rechts und links hin und her. Nach dem Bimsen werden noch die Spitzen der Zähne abgestumpft, da sie sonst zu scharf sein und die Kopfhaut bei dem Gebrauch aufritzen würden. Jetzt werden die gebimsten Kämme in kaltem Wasser gewaschen und sind dann zum Polieren fertig.

Das Polieren besteht aus drei Stufen: 1. Vorpolieren, 2. Fertigpolieren, 3. Schönpolieren. Zum Vor- und Fertigpolieren verwendet man Puffs, welche aus Barchent und Leder bestehen. Als Poliermittel wird für das Vorpolieren Trippel und Wasser angemengt. Die Kämme werden in dieses Gemisch eingetaucht und dann so lange sanft gegen den Polierpuff gedrückt, bis sie Glanz zeigen. Ein zu starkes Drücken ist hierbei aber sorgfältig zu vermeiden, da durch die heftige Reibung an der Oberfläche leicht eine derartige Hitze entwickelt wird, daß die obere Schicht des Kammes verbrennt. Alsdann wird die beim Schneiden oder Doublieren entstandene braune Fläche der Zähne durch Bestreichen mit Leinöl in Schwarz übergeführt und der Kamm an einer anderen, dann nassen Bürste ausgebürstet. Es folgt jetzt das Fertigpolieren. Hierfür verwendet man das Polierwittel Trippel, welches statt mit Wasser mit Oel angerührt ist und verfährt ebenso wie beim Vorpolieren. Endlich wird dann noch durch das Schönpolieren Hochglanz auf den Kämmen erzeugt. Man benutzt hierfür Schönpolierpuffs, welche nur aus Barchendscheiben bestehen und durch genügende Zwischenlagen weich gemacht sind.

Die Herstellung der verschiedenen Zierkämme, von Hohlkämmen und gebogenen Kämmen erfordert eigenartige Formgebung, insbesondere Biegen etc. Diese Spezialtypen werden dann nach meistens auch patentierten Verfahren hergestellt, von denen folgende zwei mitgeteilt seien:

1. Verfahren zur Herstellung von Hohlkämmen oder anderen Hohlkörpern aus Kautschuk. D. R.-Patent Nr. 178118 vom 19. Februar 1904 für Dr. Heinr. Traun & Söhne, vorm. Harburger Gummi-Kamm Co. in Hamburg.

Patentanspruch: „Verfahren zur Herstellung von Hohlkämmen oder anderen Hohlkörpern aus Kautschuk, die mit Metallfolie bedeckt vulkanisiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke des freien Austritts der Luft während der Vulkanisation zwischen die unvulkanisierten Kammhälften ein Röhrchen aus beliebigem Material eingelegt wird, welches nachträglich im fertigen Gegenstande verbleibt und mit der Kammoberfläche zugleich bearbeitet wird."

Beschreibung: Bisher mußte man beim Vulkanisieren von Kautschukkörpern eine Oeffnung lassen, die den Austritt der sich ausdehnenden Luft zuließ. Das spätere Verschließen dieser Oeffnung war zeitraubend und kostspielig. Kleine Löcher schließen sich beim Vulkanisieren zumeist von selbst, so daß die Luft nicht entweichen konnte. Das neue Verfahren besteht in der Einlage eines Metallröhrchens, das den Austritt der Luft vermittelt.

In der Abbildung bezeichnen die Buchstaben e und e, h und i die eingepreßten Hohlräume, x und y, e und w die Achsen, um die die einzelnen Tafeln zusammengeklappt werden, d ist Grundschicht eines Hohlkammes. Das Ganze liegt auf dem Zinnfolienblatt n—h.

Das Röhrchen p ist so eingelegt, daß es mit dem einen Ende in den Hohlraum c, mit dem andern über den Rand der Zinnfolie hinwegragt, so daß die Luft aus c ins Freie entweichen kann. Dieses Röhrchen bleibt in der Masse. Nach beendeter Vulkanisation wird nur lach der äußere Teil entfernt, das sehr kleine Loch ist mit bloßem Auge kaum sichtbar. Das Röhrchen wird zweckmäßig aus Hartgummi hergestellt, ev. kann man es aus einer Masse herstellen, die etwas härter ist als die des Arbeitsmaterials. Es erweicht dann erst am Schluß der Vulkanisation, wobei es sich dann schließt. Dies ist ungefährlich, denn sobald die Höchsttemperatur der Vulkanisation, die etwa bis 150° C. erreicht ist, dehnt sich die Luft nicht mehr aus, und der Verschluß der Röhre ist dann nicht mehr schädlich.

FIG.1

FIG.2 FIG.3



FIG.4

2. Verfahren zur Herstellung von Einsteckkämmen. D. R.-Patent Nr. 183163 vom 30. Oktober 1905 für Thomson und Cronier in Berlin.

Patentanspruch: „Verfahren zur Herstellung von Einsteckkämmen, dadurch gekennzeichnet, daß unter Erwärmen aus einer Platte ein Kamm mit einem die hohe Kante gebogenen Rücken und nach außen gespreizten Zähnen ausgestanzt wird von der Form, daß nach dem

Bogen der ausgestanzten Werkstücken in die Kopfform, die Spitzen der Zähne einerseits und der Rand des Kammrückens andererseits in je einer Ebene liegen."

Beschreibung. Die Herstellung von Einsteckkämmen mit gebogenen Zähnen geschah bisher in mehreren getrennten Arbeitsgängen, indem man erst aus rechteckigen Platten die Zähne ausschnitt, sägte oder stanzte und dann die Zähne bog, indem ein erwärmter über entsprechende Formen gebracht wurden; dann spreizte man die Zähne, daß sich ihr Abstand von einander nach außen erweiterte. Zum Schluß wurde der Kamm der Kopfform angepaßt und an seine flache Kante gebogen usw. Einzelne dieser Arbeiten wurden in einem Arbeitsgang erledigt.

Das neue Verfahren will diese Arbeiten vereinfachen. Es wird das ganze Werkstück, wie in Fig 1 gezeigt, direkt in der Form mit gekrümmtem Rücken und gespreizten Zähnen ausgestanzt, wobei die Zähne zugleich gerundet und gebogen werden. Darauf wird der Kamm hufeisenförmig gebogen, worauf die Oberkante des Kammrückens in einer Ebene (Fig 4), die Zähne in einer Ebene (y—y) liegen.

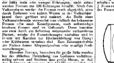
Die Fabrikation hohler Kautschukbälle.

Von Ingenieur P Hoffmann Berlin-Friedenau. (Schluß.)

Die Vulkanisation

Zur Vulkanisation werden die Ballwerkstücke in metallene, zweiteilige Formen eingeschlossen, welche in einen Vulkanisierkessel eingebracht und mittels Dampf auf die Vulkanisiertemperatur erhitzt werden. Die Dauer der Vulkanisation ist von der Zusammensetzung der Kautschukmasse abhängig; sie beträgt vielfach 50—80 Minuten bei einem Dampfdruck von 3—3½ Atmosphären. Um das Ankleben des Kautschuks an den Formen zu verhindern, streicht man diese mit einem der üblichen Mittel ein, z. B. Seifenlösung, oder bestäubt sie mit Talkum. Die Formen enthalten je nach der Größe der Bälle mehr oder weniger Bohrungen; nicht selten werden Formen mit 100 Bohrungen benutzt. Nach dem Vulkanisieren werden die Formen rasch abgekühlt, etwa durch Einlassen von kaltem Wasser in den Vulkanisierkessel, dann geöffnet und entleert. An Stelle eines Vulkanisierkessels verwendet man vielfach die bekannten Pressen oder auch Kesselpressen, auch selbständig heizbare Formen sind im Gebrauch. Diese bestehen aus zwei durch ein Scharnier miteinander verbundenen Platten, welche die Formbohrungen enthalten und im Innern mit Kanälen zur Hindurchleitung von Dampf oder Kühlwasser versehen sind. Zum Zusammenhalten der Platten dienen Klappschrauben oder sonstige Preßvorrichtungen.

Einzelne Formen, besonders für große Bälle werden bei der üblichen Herstellung aus Gußeisen verhältnismäßig schwer und besitzen eine große Masse, so daß ihre Erhitzung ebenso wie ihre Abkühlung ziemlich viel



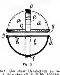


Fig. 15

Zeit erfordert. Um diese Uebelstände zu vermeiden, benutzt H J Doughty (D R P Nr 129114) Formen aus dünnwandigem Metall (Fig 15), deren Teile a b durch äußere Rippen c d e f versteift sind. Die Formteile passen in einen Falz g, h zusammen und werden durch einen einen kegelförmigen Ring gegeneinandergepreßt, der über die entsprechend gestalteten Rippen c, f geschoben wird. Diese Formen lassen sich nicht nur schnell erhitzen und abkühlen, sondern auch wegen des einfachen, dabei aber sicheren Verschlusses leicht öffnen und schließen.

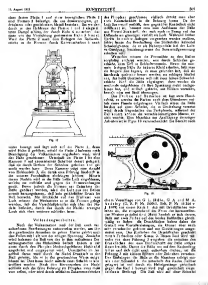
Wie bereits erwähnt, wird der Kautschuk gegen die Formwände dadurch gepreßt, daß ein in den Hohlkörper eingefüllter Stoff bei der Vulkanisationstemperatur Dämpfe oder Gase von der zum Anpressen erforderlichen Spannung bildet. Dieser Druck auf die Innenwandung der Ballwerkstücke kann auch in anderer Weise erhalten werden, z. B. nach einem Vorschlage von G J Binneenaux (D R P Nr 97787) durch Evakuieren der Formen oder des diese enthaltenden Kessels. Die



Fig 16.

Figur 16 zeigt die hierzu erforderliche Einrichtung teilweise im Schnitt. Die Form 1 befindet sich in einem fahrbaren Kessel 3, der in dem Vulkanisierkessel 6 auf Schienen läuft und am Deckel 2 ein Rohr 4 trägt, das durch eine Stopfbüchse im Deckel 5 des Kessels 6 nach außen geführt ist. Durch dieses Rohr wird die Luft aus dem Kessel 3 und damit aus den Formen 1 ausgepumpt, so daß die in den Ballwerkstücken vorhandene Luft den Kautschuk an die Formwandungen anpreßt. Damit das Auspumpen der Formen erfolgen kann, sind diese so eingerichtet, daß sie nicht völlig dicht schließen, oder sie sind mit Kanälen versehen, die von den Formräumen nach außen geführt sind. Der Kessel 6 wird natürlich zur Vulkanisation mit Dampf gefüllt. Im übrigen ist die Vulkanisation von der sonst üblichen nicht verschieden.

H Hamet (D R P Nr 123469, Oesterr P Nr 8505, Brit P Nr 8587 v Jahre 1900, Amerik P Nr 674801) führt zum gleichen Zweck in die Werkstücke ein heißes Druckmittel, z B Luft, ein und bedient sich hierbei der in Figur 17 dargestellten Vorrichtung. In



einer festen Platte 1 und einer beweglichen Platte 2 sind Formen 3 befestigt, die aus dünnwandigem, gedrücktem oder gestilztem Metall bestehen. Sie werden durch in den Hohlraum der Platten 1 und 2 eingeleiteten Dampf erhitzt, der durch Rohr 4 einströmt, das einer von der Vorrichtung getrennten Hahn 5 besitzt. Wird die Platte 2 nach dem Einlegen der Ballwerkstücke in die Formen durch Kurvenscheiben 6 nach

Fig. 17

unten bewegt und legt sich auf die Platte 1, denn wird Hahn 5 geöffnet, sobald die Platte 2 indessen nach Beendigung der Vulkanisation angehoben wird, wird der Hahn geschlossen. Unterhalb der Platte 1 ist eine Kammer 8 auf exzentrischen Scheiben derart gelagert, daß sie durch Drehen der Scheiben gehoben und gesenkt werden kann. Diese Kammer trägt eine Anzahl von Hohlnadeln 7, die durch eine Führung hindurch in die unteren Formhälften eindringen können. Mittels dieser Nadeln wird in die Bälle heiße Luft eingeblasen, welche sie aufbläht und gegen die Formwandungen preßt. Bevor jedoch die Formen zur Entnahme der Bälle geöffnet werden, wird die Luft aus den Bällen soweit herausgelassen, daß kein gefährlicher Druck im Ball herrscht. Mit Rücksicht auf das Einblasen von Luft müssen die Werkstücke so in die Formen gelegt werden, daß der Verschlußpfropfen sich über der Nadel befindet, damit das durch die Nadeln erzeugte Loch sich ohne weiteres schließen kann.

Vollendungsarbeiten

Nach der Vulkanisation muß der Ball noch verschiedenen Bearbeitungen unterworfen werden, um ihm das gewünschte Aussehen zu geben. Hieran gehört auch das Füllen mit Luft von der nötigen Spannung. Zunächst wird indessen der Ball von den in ihm enthaltenen Zersetzungsstoffen des Blähmittels befreit, indem er mit einer durch den Pfropfen hindurchgeführten Hohlnadel angebohrt und ausgepumpt wird. Unmittelbar im Anschluß daran wird durch die Nadel Druckluft in den Ball geleitet, bis er in der gewünschten Weise aufgeblasen ist. Dies kann leicht mittels eines Schablone kontrolliert werden. Nach dem Herausziehen der Nadel schließt sich die feine Bohrung im Pfropfen zwar meist von selbst, oder wird durch seitliches Zusammendrücken des Pfropfens geschlossen, vielfach drückt man aber noch Kautschukkitt in die Bohrung hinein. Da die Luft Sauerstoff enthält, dem gegenüber Kautschuk nicht indifferent ist, benutzt man zum Aufblasen der Bälle mit Vorteil Stickstoff, der sich auch in Bezug auf das Diffundieren günstiger verhält als Luft. Während früher hierfür besondere Anlagen vorgesehen werden mußten, bildet heute die Beschaffung des Stickstoffes keinerlei Schwierigkeiten, da er als Nebenprodukt bei der Luftverflüssigung, beziehungsweise der Sauerstoffgewinnung erhalten wird.

Weiterhin müssen die Formnähte an den Bällen sorgfältig entfernt werden, was durch Schleifen geschieht, zum Teil in Schleiftrommeln. Bevor die nunmehr fertigen Bälle ihr äußeres Kleid erhalten, läßt man sie längere Zeit liegen, da man gefunden hat, daß sie hierdurch qualitativ besser werden; sie schlagen hierbei aus, das heißt überziehen sich mit einer feinen Schwefelschicht. Sind die Bälle abgelagert, dann werden sie nochmals aufgeblasen, da ihre Spannung meist nachgelassen hat, und endlich gefärbt, mit Bildern versehen, bemalt oder mit Stoff überzogen.

Das Färben und Bemalen ist fast stets Handarbeit, es werden die Farben nach dem Grundieren mittels eines Pinsels aufgetragen. Vielfach setzt man die Bälle hierbei auf eine Scheibe, die in Umdrehung versetzt wird; durch Gegenhalten des Farbpinsels, während der Ball rollert, können die verschiedenartigsten Muster erzielt werden. Eine Maschine zur Ausführung derartiger Arbeiten ist in Figur 18 veranschaulicht. Sie besteht nach

Fig. 18.

einem Vorschlage von G. L. Halle, G. A. und M. A. Audeley (D. R. P. Nr. 54063, Brit. P. Nr. 18344 v. J. 1889) aus einem Rade 1, das mit Druckflächen versehen ist, die entsprechend der Form des herzustellenden Musters gestaltet sind. Meist handelt es sich darum, Bälle mit zwei Farben auf den beiden Ballhälften gleichmäßig zu färben; die Druckflächen haben daher die Gestalt von Viertelkreisringen, sie können aber auch sehr verschieden geformt und mit Gravierungen ausgestattet sein. Das Einfärben der Druckflächen geschieht mittels Farbrollen oder Kissen 2. Dieses Rad wird teilweise von einer Führung 3 umgeben, die zwischen den Druckflächen den zum Hindurchtritt der Bälle nötigen Raum freiläßt. Damit die Bälle nur auf dem Radumfang laufen und sich nicht noch außerdem drehen, ist die Führung 3 mit kleinen Spitzen oder Zähnchen versehen. Das Einbringen der Bälle in die Maschine erfolgt mittels einer Schaufel 4, die unterhalb des Rades drehbar gelagert ist und durch ein Hebelgestänge periodisch gegen das Rad 1 bewegt wird (vgl. gestrichelt eingezeichnete Stellung). Der Ball wird auf diese Schaufel

aufgelegt, gegen das Rad 1 gedrückt, von diesem mitgenommen und gelangt an die Führung 3 um das Rad herum, bis er von einem Abstreifer 4 aufgenommen und

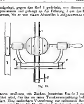


Fig. 18.

einem endlosen, mit Zacken besetzten Bande 7 zugeführt wird, das ihn zu einer Trockenvorrichtung befördert. Eine maschinelle Vorrichtung zur teilweisen Bemalung zeigt Figur 19. Das Muster befindet sich auf einem Rade, das in irgend einer Weise angefärbt wird. Der Ball 2 wird zwischen zwei Schalen 3, 4 eingespannt, die an einem um Zapfen 5 drehbaren Lagergestell angeordnet sind. Dieses Gestell wird nach dem Einsetzen des Balles gegen das Rad 1 gedrückt, hierbei kommt eine auf der Achse der Schale 3 sitzende Scheibe 6 mit einer umlaufenden Scheibe 7 in Berührung, wird dadurch mitgenommen und der Ball demgemäß in Umdrehung versetzt. Nach dem Bemalen wird das Gestell nach vorn gedreht und der fertige Ball auf die Führungen 8 abgelegt.

Außer regelmäßigen Mustern werden auch manchmal Bilder von geschickter Hand auf die Bälle aufgebracht, meist benutzt man indessen hierfür das bekannte Abziehbilderverfahren.

Nach dem Bemalen überzieht man die Bälle in der Regel mit einem farblosen Lack.

Ferner sei noch das angewandte Emaillieren der Bälle erwähnt, das darin besteht, daß ein Ueberzug aus einer gefärbten Kautschuklösung aufgebracht wird, der mittels Chlorschwefeldampf vulkanisiert wird.

Bei den Tennisbällen ist es erforderlich den Kautschukball mit einem Stoffüberzug zu versehen. Man verwendet hierzu zwei eigenartig gestaltete Filzstücke, die den Ball völlig einschließen. Diese Stoffstücke und der Ball werden zunächst mit Kautschuklösung angestrichen, sodann die Filzstücke aufgebracht und an den Rändern miteinander sorgfältig vernäht.

Bestimmungen des Handelswertes von Holzkonservierungsmitteln.

Von Howard F. Weiß, stellv. Direktor im Forest Products Laboratory Madison Wis.[1]

(Aus den Original Communications des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, New York und Washington 1912.)

Für die Untersuchung auf ihre Tauglichkeit als Holzkonservierungsmittel wurden dem Verfasser alle möglichen Rückstände und Abfälle der Industrie zugesandt. Diejenigen, deren Verwendbarkeit überhaupt in Betracht kam, wurden namentlich auf die Wirtschaftlichkeit ihrer Anwendung geprüft; denn durchschnittlich 70 % [illegible] der Gesamtkosten der Holzkonservierung entfallen auf das Konservierungsmittel, und wenn man bedenkt, daß bei Kreosotierung meist das Fünffache [illegible] verwendet wird, was [illegible] zur Verhinderung des Pilzwachstums genügen würde, so ist leicht zu ersehen, daß das Problem der Wirtschaftlichkeit beim Konservierungsmittel beginnen muß. Bei einer Untersuchung der betreffenden Mittel wurden ins Auge gefaßt: 1. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Konservierungsmittels. 2. Die Einwirkung auf die Festigkeit des damit behandelten Holzes. 3. Die Leichtigkeit seines Eindringens in das Holz. 4. Das Festhalten im Holze, was von der Leichtigkeit abhängt, mit der das Mittel verflüchtigt oder ausgelaugt wird. 5. Die Brennbarkeit des konservierten Holzes. 6. Die Giftwirkung auf das Wachstum von holzzerstörenden Pilzen. 7. Die ätzende Wirkung auf Stahl. 8. Die Wirkung auf Farbenanstrich, der nach beendeter Konservierung erfolgt. Nachträglich untersuchte man noch das Verhalten des Konservierungsmittels als Elektrolyt und bei der Verunreinigung von Trinkwasser. — Zur Prüfung verwendete man vollkommen kufternloses Holz der Hemlocktanne (Tsuga canadensis L.), da es sehr gleichmäßig leicht von Pilzen angegriffen wird und leicht durchtränkt werden kann, und schnitt es in Platten von 300×[illegible] mm, aus denen man noch Latten von 38 mm und 44 mm Breite ausschnitt. Von physikalischen Eigenschaften untersuchte man das spezifische Gewicht, die Zähigkeit (mit Englers Viscosimeter), den Geruch, den Brennpunkt und den Entzündungspunkt, letztere beiden, indem man die Temperatur um zwei Grad pro Minute erhöhte und jede Minute eine kleine Flamme über die Oberfläche gleiten ließ. Die Durchtränkung des Holzes wurde in einem einfachen Apparat vorgenommen, wie er in Figur 1 abgebildet ist. Man legte das Holz in den Imprägnierungszylinder, füllte ihn mit dem Konservierungsmittel und leitete Preßluft von etwa 8 Atmosphären Druck zu; nach 24 Stunden wurde das Holz herausgenommen und gewogen. Wenn nötig, wurde ein höherer Druck angewandt. Die Stücke prüfte man dann auf Bruch bei einer 11 000 kg-Maschine durch Belastung einer 380 mm-Latte in der Mitte, wobei darauf geachtet wurde, daß alle Muster denselben Feuchtigkeitsgehalt (etwa 8 % [illegible]) aufwiesen. Die Latten wurden dann aufgespalten und daraufhin untersucht, wie tief und in welcher Weise das Konservierungsmittel eingedrungen war. War dies in wässeriger Lösung farblos, so hatte man es vorher mit Anilinfarbstoff gefärbt, oder man untersuchte die Proben chemisch. Die Latten von 50 mm Breite prüfte man in einem besonderen Durchdringungsapparat, dessen Ansicht Fig. 2 zeigt. Die Latte E wurde, nachdem man in ihre Mitte ein Loch von 19 mm Tiefe und 25 mm Durchmesser gebohrt hatte, zwischen zwei Flanschen F F geklemmt, in der Weise, daß das Konservierungsmittel aus dem Rohr A unter konstantem Druck und Temperatur in das Loch gepreßt werden konnte. Die Latte war vorher auf 41° C. erwärmt worden. Für Öle und Natronsalze betrug die Dauer des Druckes 30 Minuten, für die übrigen wasserlöslichen Salze 5 Minuten. Die Zeit, bis zu der das Mittel der Länge nach durchgedrungen war, wurde notiert. Das



Fig. 1.



Fig. 2.

[1]) Deutsch bearbeitet von Hans [illegible].

Muster hiermal der Länge und Quere nach in der Mitte durchschnitten und die Durchdringung radial, tangential und longitudinal festgestellt.

Die Oele mußten folgendermaßen auf ihre Feuerfestigkeit untersucht. Drei Streifen nach der Imprägnierung wurden die Latten von 19 mm Breite und 225 mm Länge in Stücke von 10 mm Länge zerschnitten, die Stücke einzeln gewogen und in den Verflüchtigungsapparat (Fig. 3) gebracht und drei Monate lang wöchentlich einmal

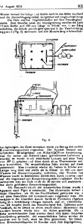


Fig. 3.

nachgewogen. Der Gewichtsverlust wurde als Betrag des verflüchtigten Konservierungsmittels angesehen. Der Apparat bestand aus einem luftdichten Metallgehäuse von 56,5 × 60 × 75 cm Ausdehnung, durch das ein vorher mit Schwefelsäure getrockneter Luftstrom geleitet wurde; es wurde durch elektrische Lampen auf einer Temperatur von 30° C. gehalten und diese durch einen Thermostaten auf 1° genau kontrolliert. Die wasserlöslichen Salze wurden auf Auslaugung untersucht. Man schneidet wieder die Latten in Stücke von 10 mm Länge, wog diese und stellte sie in Gläser, die 300 ccm destilliertes Wasser bei Zimmertemperatur enthielten, vier Wochen lang; das Wasser wurde in bestimmten Zeiträumen durch frisches ersetzt und auf die Gegenwart von Konservierungsmittel analysiert. Zur Kontrolle normalisierte man am Ende auch die Holzprobe und analysierte sie auf das darin gebliebene Konservierungsmittel.

Die Brennbarkeit der konservierten Hölzer wurde in dem Apparat nach Figur 4 untersucht. Das Holzmuster befand sich in einer Glasröhre, um die ein Neusilberband gewunden war, und die auf einer Eisenröhre mit Glimmerfenstern aufgehängt war. Die Temperatur in der Glasröhre wurde durch ein Pyrometer abgelesen werden, die Erwärmung erfolgte dadurch, daß ein elektrischer Strom von 24 Ampère durch das Neusilberband floß. Teilweise entwässerte Preßluft, deren Druck an einem empfindlichen Manometer abgelesen werden konnte, wurde durch die Röhre geschickt. Die aus dem Holz entweichenden Gase wurden durch eine kleine Stichflamme zur Entzündung gebracht. Bei wasserlöslichen Salzen wurden die Hölzer zunächst erst in Luft, dann im Ofen getrocknet. Bei Oelen wurde eine Brennbarkeitsprobe 24 Stunden nach dem Imprägnieren, die andere nach 4 monatlicher Verweilen im Verflüchtigungsapparat vorgenommen. Die Giftwirkung des Konservierungsmittels wurde in drei verschiedenen Methoden bestimmt und zwar 1. in einer Nährlösung aus dem Saft von Yoder Birnbaum, 25 g Löfflunds Malzextrakt, 20 g Agar-Agar und 1000 ccm destilliertem Wasser, 2. durch Imprägnieren von Holz, das man nachher einem niederen Pilz (Fomes annosus) ausgesetzt hat, 3. ebenso mit Holz, das man verschiedenen als holzzerstörend bekannten Pilzen ausgesetzt hat. Der Grad des Zerfalles wurde nicht nur durch direkte Besichtigung festgestellt, da der Fehler hierbei zu groß ausfällt, sondern auch dadurch, daß man den Gewichtsverlust nach der Infektion feststellte oder daß man eine Stahlkugel vor und nach dem Zerfall in das Holz trieb und die Kraft maß, die erforderlich war, um die Kugel bis zur Hälfte ihres Durchmessers hineinzutreiben. Um die dauernde Wirkung zu prüfen, wurde ein Stahlrohrstück bei etwa 90° in das Konservierungsmittel gelegt und diesem im Falle von Oelen vier Wochen lang wöchentlich, im Falle von wasserlöslichen Salzen täglich eine Woche lang erneuert. Die Niederschläge auf der Oberfläche des Metallstückes wurden jedesmal mit Radie genau entfernt und das Stück am Ende der Untersuchung gewogen. Der Gewichtsverlust ergab ein Maß für die Anwirkung des Mittels, und ähnlich verfuhr man, um sein Verhalten als Elektrolyten festzustellen. Zur Prüfung der Anstrichfestigkeit ließ man das imprägnierte Holz einen Monat lang in der Luft lagern, versah es mit einem Anstrich aus [illegible] kg Bleiweiß auf 3 l Leinöl und stellte die Veränderung der Farbe fest.

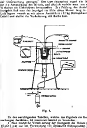


Fig. 4.

Zu den nachfolgenden Tabellen, welche das Ergebnis der Untersuchungen darstellen, ist zusammenfassend zu bemerken:

1. Eine merkliche Verminderung der Festigkeit des Holzes (um 15 pCt.) war nur bei Verwendung von Zinksulfit Nebenprodukt und Natronsulfat festzustellen; bei den übrigen wasserlöslichen Salzen und den Oelen blieb die Holzfestigkeit praktisch dieselbe.

2. Genügend leicht zu durchtränken ist das Holz mit Kohlenteer-Kreosot, S. P. F.- und Avenarius-Karbolineum, 1,07-Oel, gekupfertem Oel, Chlorzink, Zinksulfat, Kreosotharzen, B. M. preservative und Natronfluorid. Doppelt so schwer war die Durchtränkung mit Kreosot aus der Douglasfichte, und anscheinend noch schwerer mit Hartholzteer, Holzasphalt und Nitrosulfat.

3. Die größte Verflüchtigung nach 3 Monaten Lagerung zeigte Kohlenteerkreosot (32 pCt.), die geringste gekupfertes Oel (11 pCt.).

4. Durch Auslaugung war nach einem Monat Chlorzink am meisten betroffen (62 pCt. Verlust), der Verlust war doppelt so groß als der beim Kohlenteerkreosot durch Verflüchtigung verursachte.

5. Mit Oel imprägniertes Holz entzündete sich stets bei niedrigerer Temperatur als unbehandeltes; ließ man es nach der Imprägnierung 3 Monate lagern, so wurde die Entzündungstemperatur erhöht, wahrscheinlich wegen der unterdessen erfolgten Verdunstung der flüchtigeren Bestandteile; auch der Gewichtsverlust beim Brennen war dann geringer. Die Entzündungstemperatur der mit wasserlöslichen Salzen imprägnierten Hölzer lag nicht so tief unter der des unbehandelten Holzes. Unpräpariertes oder mit Oel behandeltes Holz brannte hell (mit Ausnahme von Holzasphalt) und erlosch später als nach drei Minuten, während das mit wasserlöslichen Salzen behandelte langsam brannte (mit Ausnahme von Kreosotsalzen) und vor drei Minuten erlosch.

6. Die Pilzkulturen in der oben erwähnten Nährlösung ergaben, daß Chlorzink, Kohlenteerkreosot und dessen Fraktionen unter 250° C. etwa gleiche Giftwirkung S. P. F. und Avenarius-Karbolineum etwas geringere Wirkung zeigten. Die Fraktionen des Kohlenteerkreosots über 250° C. zeigten dagegen eine 15mal geringere Giftigkeit. Holzasphalt, 1,07-Oel, gekupfertes Oel, Schmieröl und „Sapwood Antiseptic" beeinflußten das Wachstum der Pilze gar nicht, wenn sie nicht in Konzentrationen von mindestens 1 pCt. vorhanden waren. Die Ergebnisse der Gewichtsverlust- und der Kugelmethode zur Bestimmung der Giftigkeit waren beim Abschluß dieser Arbeit noch nicht weit genug gediehen; indessen zeigte sich schon, daß die Kugelmethode wertvolle Aufschlüsse gibt.

7. Kohlenteerkreosot und gekupfertes Oel hatten praktisch keine Anwirkung auf Stahl, wohl aber die metallischen Salze und endlich auch Hartholzteer und das Kreosot aus der Douglasfichte, die letzteren beiden wohl wegen ihres Gehaltes an Essigsäure.

8. Alle Oele, am wenigsten noch gekupfertes Oel, machten das Holz untauglich für darauffolgenden Anstrich. Wenn man das Holz nachher genügend lange gelagert hat, so mag bei einigen dieser Oele

nachher ein dunkelfarbiger Anstrich ergab sich. Die wasserlöslichen Salze führten allerdings keine Entfärbung des Anstriches herbei, ist dagegen das Holz der feuchten Luft ausgesetzt, so ist in dieser Hinsicht keines der erwähnten Konservierungsmittel als ganz vollständig anzusehen.

4. Die Tiefe bis zu der man mit einem Oel imprägnieren kann, steht in umgekehrtem Verhältnis zu seiner Viskosität. Da diese von der Temperatur stark beeinflußt wird und die Diffusion des Konservierungsmittels sehr wichtig für die richtige Durchtränkung ist, so sollte das Holz und das Konservierungsmittel erwärmt und die Erwärmung während der ganzen Dauer des Tränkens beibehalten werden. Wegen der geringen Wärmeleitung des Holzes muß die Erwärmung auch nicht von zu kurzer Dauer sein. Bei wasserlöslichen Salzen kommt dies alles nicht in Betracht. Die vollständige Diffusion würde zu ermöglichen, um Konservierungsmittel zu sparen. Anstatt dessen befolgte man bisher die Übung, das leichter flüchtige Kreosot. Es ist man für die wirksamsten Mittel weniger flüchtige beizumengen, um ihr Entweichen nach Möglichkeit hintanzuhalten. Nach den obigen Darstellungen erscheint dies nicht ökonomisch.

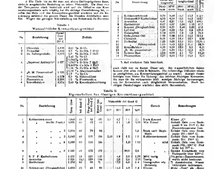


Tabelle I.
Wasserlösliche Konservierungsmittel.

Nr.	Bezeichnung	Spezif. Gew. bei 20° C	Enthält
1	Chlorzink	1,078	2,67 % $ZnCl_2$
2	Zinksulfat	1,035	5,9 % $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$
3	dsgl. Nebenprodukt	1,010	6,0 % $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$
4	„Sapwood Antiseptic"	1,037	2,42 % NaCl 0,246 % $CaSO_4$ 0,246 % $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ 0,142 % $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ 0,06 % $FeSO_4 \cdot 4 H_2O$
5	„B. M. Preservative"	1,026	0,05 % Aluminiumsulfat 1,8 % $ZnCl_2$
6	Natronsilikat	1,070	8,9 % Natronsilikat
7	Fluornatrium	1,009	1,2 % Fluornatrium
8	Kresolkalzium	1,074	2,43 % Kresolkalziumlösung

Tabelle III.
Eindringen der Konservierungsmittel in das Holz.

Nr.	Bezeichnung	Eindringen cm: radial und tangential, Maximum	radial und tangential, Minimum	longitudinal, Maximum	longitudinal, Minimum	Absorbiert kg Flüssigkeit pro 1 cbm Holz
1	Kohlenteerkreosot	0,50	0,38	15,0	13,2	[illegible]
2	Siedepunkt F-Karbolineum	0,53	0,35	15,0	14,2	118,7
3	Avenarius	0,41	0,32	15,0	13,2	109,1
4	Hartholzteer	0,07	0,07	2,30	1,25	47,2
5	Kreosot (Douglasfichte)	0,20	0,20	8,40	8,02	37,5
6	1,07-Oel	0,25	0,25	15,0	8,0	129,8
7	Holzasphalt	0,04	0,05	2,8	3,8	76,8
8	Gekupfertes Oel	0,55	0,38	15,0	10,2	113,3
9	Chlorzink	0,25	0,21	15,0	13,9	0,80
10	Zinksulfat	0,25	0,20	15,0	[illegible]	12,91 [1]
11	„ Nebenprodukt	0,53	0,43	15,0	11,6	10,3 [1]
12	Kresolkalzium	0,25	0,25	15,0	8,2	0,21
13	„B. M. preservative"	0,30	0,25	15,0	11,6	0,75
14	Natronsilikat	0,13	0,08	1,1	0,7	13,60
15	Fluornatrium	0,25	0,25	15,0	12,6	2,4

[1] Auf trockenes Salz berechnet.

Tabelle II.
Eigenschaften der ölartigen Konservierungsmittel.

Nr.	Bezeichnung	Spez. Gew.	bei Grad C	Fängt Feuer bei Grad C	Brennt bei Grad C	Viskosität bei Grad C: 10°	20°	50°	95°	Geruch	Bemerkungen
1	Kohlenteerkreosot	1,048	44	93	108	3,1	1,7	1,1	1,1	Stark Kreosot	Klasse „C"
2	„ destill. Fraktion 1	0,931	44	42	44		1,1	1,0	0,96	Wie Toluol	Enthält Oele vom Siedepunkt 0 bis 210° C. Bei Zimmertemperatur fest.
3	„ „ „ 2	1,004	40	79	85				1,0	Stark nach Naphthalin	Enthält Oele vom Siedepunkt 210—235° C.
4	„ „ „ 3	1,045	40	102	110	2,45	1,8	1,2	1,1	Kohlenteerkreosot	Enthält Oele vom Siedepunkt 235—295° C.
5	„ „ „ 4	1,080	40	130	136			1,51	1,11	„ mild	Enthält Oele vom Siedepunkt 295—320° C. Fließt nicht bei 20° C.
6	„ „ „ 5	1,110	40	172	178			80,0	2,6	„ „	Enthält Rückstände vom Siedepunkt über 320° C.
7	S. P. F. Karbolineum	1,137	18	135	157		4,6	2,3	1,26	Mild teerig	Die genaue Zusammensetzung
8	Avenarius	1,126	16,1	139	166		2,8	2,4	1,25	Teerig	wurde nicht bestimmt.
9	Hartholzteer	1,158	40	90	*)		17,3	6,3	1,4	Unangenehm wie Holzessig	*) Austretendes Wasser verhinderte Anbrennen.
10	Holzkreosot (Douglasfichte)	1,053	40	45	85		14,3	4,9	1,4	Kreosot	Mehr „Teer" als „Kreosot"
11	1,07-Oel	1,008	44	48	65	16,1	3,7	2,0	1,2	Wie Kerosin	Wassergasteerprodukt.
12	Holzasphalt	1,063	40	280	260			99,3	6,2	„ Rohöl	Ein Erdölrückstand.
13	Gekupfertes Oel	0,937	35	155	164		15,6	3,4	1,5	„ „ mild	Enthält 0,38 % Kupfer
14	Schmieröl	0,87	44	72	101	2,8	1,57	1,3	1,1	„ „ stark	Ein reines Petroleum.

Referate.

A. Matthis: Vergleichende Bewertung von Kautschuken. (Le Caoutchouc Okt. 1912).

A. Matthis stellt eine vergleichende Formel zur Bestimmung des relativen Wertes eines Kautschuks auf. Der Wasserverlust (F), der Aschengehalt (C) und der Gehalt an azetonlöslichen Bestandteilen (R) müssen gegeben sein. Der Marktpreis von dem fine hard wird als eine Konstante (H F) angenommen. Dann ist der relative Wert (X) eines zu bewertenden Kautschuks

$$X = \frac{100\, H\, F}{100\, F + C + R}$$

F. E. Whiting: Prüfung von Vollgummireifen für Lastfahrzeuge. India Rubber Journal 44, S. 941 (?) 1912.)

Der Verfasser beschreibt ein Prüfverfahren für Vollreifen, sowie den dazu nötigen Apparat und gibt auf diese Weise einfache Vergleichungsgrundlagen.

Ph. Schidrowitz und R. Goldsbrough: Beobachtungen bei der Essigsäurekoagulation. (India Rubber Journal 44, S. 1117 und 1108 1912.)

Die Verfasser unternahmen Versuche zur Ermittelung des Einflusses von Essigsäure auf die Qualität von Kautschuk. Die Kautschukproben wurden durch Zusatz wechselnder Essigsäuremengen aus einer Probe Latex gewonnen. Schidrowitz und Goldsbrough unterzogen dann diese Proben im unvulkanisierten und vulkanisierten Zustande einer eingehenden Prüfung und kommen zu folgenden Schlüssen: 1. Innerhalb bestimmter Grenzen scheint der Betrag der zur Koagulation verwendeten Säure im umgekehrten Verhältnis zur Qualität des erhaltenen Kautschuks zu stehen. 2. Bei Kautschukhäutchen scheint Schimmelbildung wieder in bestimmten Grenzen durch den Gebrauch von Essigsäuremengen, die größer sind als vom Qualitätsstandpunkt

wünschenswert ist gehemmt zu werden. 3. Mittige Schimmelbildung braucht deiner wesentliche Wirkung auf die Qualität des Kautschuks zu haben.

F. Kaye und R. Sharp. Schnellmethode zur Schwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk und anderen organischen Substanzen. (India Rubber Journal 44, S. 1163, 1912.)

0,25—0,5 g gut zerkleinerter Kautschuk werden in einem Porzellantiegel mit dem 8-fachen Gewicht Zinkoxyd und dem 4-fachen Gewicht Kaliumnitrat innig vermischt. Diese Mischung wird noch mit einer dünnen Schicht Zinkoxyd bedeckt und dann wird der Tiegeldeckel aufgesetzt. Nun wird vorsichtig erhitzt, bis die Reaktion beginnt und darauf wird die Flamme entfernt bis die Reaktion vorüber ist. Der Tiegeldeckel wird dann abgenommen und der Tiegel sowie der Deckel an. 4 Minuten in der Bunsenflamme kräftig erhitzt. Nach dem Abkühlen werden Tiegel und Deckel in ein Becherglas gegeben und mit verdünnter Salzsäure übergossen. Nachdem Lösung des Tiegelinhalts erfolgt ist, werden Tiegel und Deckel herausgenommen, mit heißem Wasser abgewaschen, und die Lösung, wenn nötig, filtriert. In der klaren Lösung wird das Sulfat in üblicher Weise mit Baryumchlorid gefällt. Nach den Versuchen der Verfasser läßt sich die Methode in ca. 2 Stunden ausführen und liefert sehr gute Resultate. Das Verfahren kann auch zur Bestimmung von Chlor in kalt vulkanisierten Kautschukproben, Faktis etc. angewandt werden, nur wird dann der Tiegelinhalt in Salpetersäure gelöst.

A. Bandis und H. Slavaas. Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Parakautschuks und ihre Beziehung zur Natur des synthetischen Kautschuks. (Journ. of the Soc. Chem. Ind. 31, S. 1099—1101, 1912.)

Anschließend an ihre früheren Versuche (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide, 11, S. 81, 1912) beschäftigten sich die Verfasser mit einer gereinigten Kautschukprobe. Der Kautschuk wurde zerkleinert und mit Benzin bedeckt. Die Stücke quollen auf und nach längerem Stehen wurde die Lösung vom Ungelösten abgegossen und das Benzin mehrere Male erneuert. Durch Verdunsten des Benzins wurde der verbleibende unlösliche Rückstand wieder in feste Form übergeführt und besaß dann eine dunkle Farbe, während aus der Lösung in gleicher Weise eine hellgelb gefärbter Kautschuk erhalten wurde. Die so erhaltenen Proben wurden dann zusammen mit nicht behandeltem Kautschuk einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Die Proben wurden mit 7 Prozent Schwefel gemischt, unter gleichen Bedingungen vulkanisiert und die Menge des gebundenen Schwefels im vulkanisierten Produkt bestimmt. Endlich wurden die Proben noch in der Hysteresismaschine von Schwartz geprüft. Auch bei diesen Versuchen ergab es sich, daß die unlöslichen Anteile des Kautschuks, die Rolle des Schwefelüberträgers ausüben. Die Menge des gebundenen Schwefels war in dem ursprünglichen Kautschuk, der die unlöslichen Anteile enthielt, wesentlich größer als in demjenigen Kautschuk, aus welchem sie durch das oben angegebene Verfahren entfernt worden waren. Im Zusammenhange damit gaben auch die mechanischen Versuche der gereinigten Probe schlechtere Ergebnisse als die mit dem ursprünglichen Kautschukprobe angestellten. Ferner konnte gezeigt werden, daß einfache Behandlung eines Kautschuks mit einem Lösungsmittel (ohne daß aber irgendwelche Bestandteile des Kautschuks entfernt werden) einen sehr geringen Einfluß auf seine mechanischen Eigenschaften ausübt. Die Verfasser schließen aus diesen und den früheren Versuchen, daß es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sein wird, dem synthetischen Produkt gleiche Eigenschaften zu erteilen, wie sie der natürliche Kautschuk besitzt, da ihm die unlöslichen stickstoffhaltigen Bestandteile mit ihrer charakteristischen, neuartigen Struktur fehlen.

St. J. Peachey. Die Wirkung des Sauerstoffgases auf Kautschuk. (Journ. Soc. chem. Ind. 31, S. 1103—1105, 1912.)

Der Verfasser versuchte auf direktem Wege die Zahl der Sauerstoffatome zu bestimmen, die sich an der Oxydation des Kautschukmoleküls beteiligen. Ein dünnes Blättchen gereinigten Kautschuks von bekanntem Gewicht wurde in einem vom Peachey näher beschriebenen Apparate mit einer bekannten Menge Sauerstoff im Wasserbade auf 80° erwärmt. Die Menge des vom Kautschuk aufgenommenen Sauerstoffs wurde durch direkte Ablesung ermittelt. Gleiche Versuche wurden mit nichtgereinigtem, harzhaltigem Kautschuk vorgenommen. Es ergab sich, daß das Kautschukmolekül unter den angegebenen Bedingungen 4 Moleküle Sauerstoff aufnimmt. Das entstandene Produkt war bis auf geringe Mengen in Alkohol löslich.

C. E. Weber und J. B. Tuttle. Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschuk. (Bull. of the Bureau of Standards 8, S. 115, 453, 1912.)

Die Verfasser unternahmen Gesamtschwefelbestimmungen in vulkanisiertem Kautschuk nach verschiedenen in der Literatur vorhandenen Methoden und kommen zu dem Schlusse, daß die besten Ergebnisse durch Zerstörung der Probe mit Salpetersäure erzielt werden, die mit Brom gesättigt ist. Eine Behandlung des Kautschuks mit Salpetersäure allein gibt zu niedrige Resultate, da Verluste an festem Schwefel eintreten können. Die Methode von Hübener ist nicht in allen Fällen anwendbar.

D. Spence und C. H. Ward. Zur Theorie der Vulkanisation. (Zeitschr. für Chem. und Ind. der Kolloide 11, S. 274—280, 1912.)

S. Axelrod (Gummiztg. 24, S. 542, 1909) war auf Grund einiger Analysen zu dem Schlusse gekommen, daß keinerlei Beziehungen von Parakautschuk auf der Mischwalze nicht nur ausgesprochene Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften der daraus hergestellten vulkanisierten Produkte verursacht, sondern auch eine größere Affinität der Kautschuks für Schwefel zur Folge hat. Spence und Ward unternahmen nun Versuche, um die von Axelrod aufgestellte Theorie nachzuprüfen. Die Versuchsergebnisse bestätigen Axelrods Resultate in keiner Weise. Viel oder wenig gewalzte Parakautschukproben zeigen wenig oder gar keinen Unterschied in der Geschwindigkeit, mit der sie mit Schwefel reagieren. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit der Vergleichsmischungen war die gleiche und die von Axelrod und anderen beobachteten Kniffe in der Vulkanisationskurve von Parakautschuk-Schwefelmischungen verschwinden vollständig, wenn Genauigkeit in der Ausführung der Versuche erlangt wird. Die für die Versuche dienenden Mischungen wurden in folgender Weise dargestellt: Mischung Nr. 1 wurde während 30 Minuten auf den erfolg richteten Mischwalzen geknetet, dann wurde der Schwefel hinzugegeben und während weiteren 10 Minuten innig gemischt. Mischung Nr. 2 wurde 1½ Stunde auf den Mischwalzen geknetet und die Tempe eine während dieser Zeit so hoch als möglich gehalten. Nach dieser Behandlung wurden die Walzen gekühlt, während dann wurde der Schwefel in 10 Minuten beigemischt. Diese Mischungen wurden dann sowohl in der Hydraulischen Vulkanisierpresse als auch im Vulkanisierapparat nach Spence (Chem. Ztg. 36, S. 1163, 1912) vulkanisiert und zwar wurde der Fortschritt der Vulkanisation von Stunde zu Stunde durch Analysen beobachtet. Die erhaltenen Kurven sind allmählich von jeglichen Knickpunkten und wenn die Vulkanisation weit genug geführt wird, so wird ein Punkt erreicht, wo die Werte für den Gesamtschwefel und den gebundenen Schwefel identisch sind.

Der Schwedische Kunstkautschuk. (Gummizeitung 27, S. 405, 1912.)

E. Zimmermann: Zur Kautschukfrage in Kamerun. (Gummiztg. 72, S. 413—441, 1912.)

G. Hillen. Ueber Kautschuk und Guttapercha Harze. (Gummiztg. 72, S. 170—172, 1912.)

N. Aalard (Brüssel). L'emploi de la cellulose (pate à papier) comme produit filtrant dans industrie sucrière et autres. (Original Communications des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie. New York und Washington 1912, Bd. XXV, S. 466 bis 491.)

Die Tuchfilter mögen sie noch so gut gewebt sein, haben doch an den Kreuzungsstellen von Kette und Einschlag Zwischenräume, die den Stoff, der zurückgehalten werden soll, durchlassen, bis der Niederschlag selbst als Filter wirkt und so findet im Anfang des Filtrierens das Filtrat immer trüb. Diesen Mißstand suchte man von jeher durch Bedecken des Filters mit Kieselguhr und faserigen Stoffen mannigfacher Herkunft, von denen als der beste sich bisher Sand erwies, zu beseitigen. Von der bekannten Verwendung des Filterpapiers ausgehend, fand man jedoch noch ein besseres Filtermittel als Sand, nämlich die Holzcellulose (Zellstoff, Holzstoff), wie sie zur Papierfabrikation verwendet wird. Parsia (Chalonnes-Sâmer) hat eine praktisch verwendbare Form eines solchen Filters konstruiert, die der Verfasser an anderer Stelle beschrieben hat. Es erwies sich für alle dickflüssigen Säfte und Syrupe, wie sie in der Zuckerindustrie und anderswo vorkommen, als sehr brauchbar. Bei einer Probe wurden an 1 qm Oberfläche Filter und man konnte damit 24 Stunden lang pro Stunde 12 hl konzentrierten Zuckersaft filtrieren. Ein mit sehr feinem Ultramarin getrübtes Wasser floss von Anfang an ganz klar durch ein Parsiafilter mit 1 cm dicker Zellstoffschicht, wogegen mit Sand bedeckt von 20 mm Dicke und auch dann war das Filtrat nicht vom ersten Anfang an klar. Barsus.

Jasper E. Crane (Arlington N. J.). The Prolonged Action of Mixed Acid on Cellulose. (Original Communications des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie. New York und Washington 1912, Appendix Bd. XXV, S. 387 bis 391.)

Versuche von Hake & Bell, Bull & Klaye (diese Zeitschrift 1907, S. 413 bis 155), Lange und Hämmermann (d. Zeitschrift, 1908, S. 39 und 1908, S. 313) befassten sich mehr damit, die Wirkung eines langen Nitrationsdauer auf die Nitrocellulose zu untersuchen, während es dem Verfasser darauf ankam, die hierbei gebildeten Nebenprodukte festzustellen. Die Zellulose erhielt zuerst eine kurze Nitration in einem Vorbad von derselben Zusammensetzung wie das Hauptbad d. h.

$$\begin{aligned} 63{,}30\ \%\ & H_2SO_4 \\ 18{,}11\ \%\ & HNO_3 \\ 0{,}14\ \%\ & N_2O_4 \\ 18{,}44\ \%\ & H_2O \end{aligned}$$

wurde dann gewaschen und getrocknet und war löslich in Methylalkohol, Aether-Alkohol usw. 14 Gramm von der entwässerten Nitrocellulose wurden dann mit 1000 Gramm Mischsäure von derselben Zusammensetzung in eine verdrückte Flasche eingeschlossen und bei 20 bis 24 Grad C. fast vier Monate lang aufbewahrt, wonach die Nitrocellulose sich vollkommen aufgelöst zeigte und die Säure eine ganz klare Flüssigkeit geworden war. Während dieser Zeit wurden aus der Flasche kleine Proben entnommen und über einen Platinkegel geschaltet, der in einen Trichter war, durch den die Flüssigkeit in eine Flasche abfloss, auf dem Kegel blieb die Nitrocellulose vorbei, die gewaschen, getrocknet und analysiert wurde. Ebenso wurde die Flüssigkeit untersucht. Die Ergebnisse der Analysen sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Mischsäure

Nach Tagen	H_2SO_4	HNO_3	NO_2	$H_2C_2O_4$	H_2O in Prozenten
0	67,30	18,11	0,10	—	14,14
1	63,56	17,93	0,18	—	18,51
2	63,64	17,93	0,16	—	18,51
7	63,24	17,98	0,25	0,11	18,89
14	61,24	17,34	0,24	0,12	18,59
43	63,27	17,46	0,27	0,27	8,73
71	63,83	17,17	0,45	0,31	18,73
117	63,33	15,45	1,19	0,11	19,20

Nitrozellulose

Nach Tagen	Stickstoff in Proz.	mg Methylenblau auf 1 g gebunden
0	11,87	2,3
1	11,90	2,3
2	12,15	1,6
7	12,18	1,5
11	12,12	0,7
43	11,64	3,2
71	11,92	4,6
117	—	—

Der Stickstoffprozentsatz wurde in einem Lunge'schen Nitrometer bestimmt und außerdem, um den Grad der Hydration festzustellen, die Fixierung von Methylenblau bestimmt. Es zeigt sich, daß der Prozentsatz an Schwefelsäure unverändert bleibt, der an Salpetersäure um 2,66 % vermindert wurde und die niederen Oxyde sowie das Wasser um je 1,04 % vermehrt wurden. Die Reaktion in ihrer einfachsten Form wäre so auszudrücken:

$$2HNO_3 = N_2O_3 + H_2O + 2O$$

Der Sauerstoff wirkt oxydierend auf die Nitrozellulose ein und es bildet sich nach einer Reihe von komplizierten Zwischenverbindungen Oxalsäure. Diese Oxydation war jedoch nach den 117 Tagen erst zur Hälfte beendet. Die Bildung von Oxalsäure und die bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit der Zellulosenitrat gegen Mischsäure ist das Hauptergebnis der Untersuchung. (Br[illegible])

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

Britisches Patent Nr. 4260/1912. Hans Wenkheim in Wien. Verfahren zum Fällen von Nitrozellulose- und Zelluloselösungen. Um ein pulveriges Produkt zu erzielen, setzt man zu den Nitrozellulose- oder Zelluloselösungen das Fällmittel zuerst in geringen und allmählich erst in steigenden Mengen zu. K.

Britisches Patent Nr. 1074/1912. Cönsten Hanss und William Oliver in London. Verfahren zur Behandlung von Hölzern mit Schwefel. Man entfernt zunächst aus den Hölzern die harzigen und anderen Stoffe und imprägniert sodann die Hölzer mit geschmolzenem Schwefel (bei 116—121° C.)

Britisches Patent Nr. 3411/1912 [illegible] Albert Dessw in Montreal (Kanada). Verfahren zur Konservierung, Veredelung und Feuersichermachung von Holz. Das Holz wird mit einer Emulsion von Sulfitablauge und Kreosot oder Kobalt- oder Zinkchlorid oder Quecksilberchlorid oder Kupfersulfat imprägniert. K.

Französisches Patent Nr. 453 111. Albert Louis Camille Nodon. Verfahren zur Behandlung von Zellstoffen mit Elektrolyse. Die zu behandelnden Stoffe werden mit einer Kochsalzlösung imprägniert und dann der Einwirkung eines elektrischen Stromes bis ins Innere unterworfen. K.

Französisches Patent Nr. 453 336. Auguste Bernal. Verfahren der Komprimierung zur Imprägnierung poröser Stoffe mit flüssigen Bestandteilen, die diese Stoffe [illegible] oder undurchdringlich machen oder färben, gerben usw. Die Stoffe kommen in einen mit Flüssigkeit völlig angefüllten Behälter, der mit einem Kolben in Verbindung steht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 48 317. Louis Paul Maurile in Biedlersell (Schweiz). Verfahren zum Trocknen lebend gefällten Holzes. Dem durch das Dämpfen auf etwa 100° C. erwärmten Holz wird mittels eines wärmetragenden gasförmigen Körpers (Luft) so viel Wärme zugeführt, daß sämtliches im Holz befindliches Wasser verdampft. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 057 076. Henri Mennens in Angleur lez Liège (Belgien). Verfahren zur Konservierung organischer Stoffe. Man imprägniert die Stoffe (Holz) mit einer ammoniakalischen Metallösung (Kupfer, Zink), der man eine leicht oxydierende, den tierischen Stoffen nichtschädliche Substanz (Phenol) zugesetzt hat. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 057 311. Leo H. Baekeland in Yonkers (New York). Verfahren zur Holzimprägnierung. Das Holz wird mit Sulfitlauge eventuell unter Druck und Hitze behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 057 319. Leo H. Baekeland in Yonkers (New York). Verfahren zur Imprägnierung von Holz. Das Holz wird mit Sulfitablauge eventuell in Gegenwart von Mineralsalzen imprägniert. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 262 092 vom 22. IX. 1912 (Zusatz zum Patent Nr. 251 209). Léon Louis Théodore Laddé in Levallois (Frankr.). Verfahren zur Herstellung einer zelluloidartigen Zelluloidmasse aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Kasein bzw. einem Gemisch dieser Stoffe. Die vorliegende Erfindung schließt sich unmittelbar an das Verfahren nach dem Hauptpatent an und bildet eine Verbesserung dieses Verfahrens, die diesem gegenüber den Trockenprozeß wesentlich abkürzt, das [illegible] Bad überflüssig macht, in das die geformte Masse eingetaucht werden mußte, eine Operation, die sehr sorgfältig durchgeführt werden und um so länger andauern mußte, je dicker die Masse war. Die Verbesserung bedingt also eine wesentliche Ersparnis an Zeit, Heizmaterial und Arbeitskraft. Sie besteht darin, daß man die eiweißhaltigen Körper nicht mehr in Form ihrer Lösung, sondern in Form eines sehr feinen Pulvers anwendet. Je feiner das Pulver ist, desto mehr wird die Arbeit erleichtert. Die Pulverung gestattet den eiweißhaltigen Körpern eine geringstmögliche Menge Lösungsmittel beizufügen, derart, daß nur jedes einzelne Korn des Pulvers durch Absorption des Lösungsmittels, das die im Hauptpatent erwähnten Zusätze enthält, [illegible] ist. Zu diesem Zwecke benetzt man das Pulver und knetet es durch, wobei Sorge zu tragen ist, daß sich keine Klümpchen bilden. Dieses Durchkneten darf aber nicht dauern, daß ein Teig zu konsistent er auch sei, entsteht. Das mit dem Lösungsmittel angefeuchtete Pulver wird in Formen gefüllt, in die hydraulische Presse gebracht, deren Preßbacken rasch und auf höhere Temperatur erhitzt werden. Gleichzeitig wird der Preßdruck allmählich erhöht. Man setzt die Masse je nach der Dicke des Formlings kürzere oder längere Zeit dem hohen Druck und der erhöhten Temperatur aus. Die Körner der Masse verkleben sich miteinander, so daß eine homogene Masse entsteht. Dann läßt man in der Presse abkühlen, nimmt die Platten aus ihr heraus und bringt sie in den Trockenraum; nach vollständiger Trocknung wird sie in die Bleichpresse gebracht. Begreiflicherweise erfolgt das Verdampfen des Lösungsmittels sehr rasch, da die Masse ja wenig davon enthält. Da außerdem dem eiweißhaltigen Körper, wie weiter unten angegeben, die Mittel zum Unlöslichmachen (Alaun, Formaldehyd, Aluminiumacetat usw.) zugesetzt sind, so erübrigt sich die nachfolgende Behandlung in einem unlöslichmachenden Bade. Beispiel I: Wenn man mit Gelatine allein arbeitet, so verfährt man vorteilhaft wie folgt: 100 g fein gemahlener Gelatine werden mit ungefähr 5 g Essigsäure benetzt, gut durchgeknetet und einige Zeit stehengelassen. Durchkneten mit einem Lösungsmittel versetzt, das aus 15 g Wasser, 3 g Glyzerin, 2 g Chloral besteht. Darauf wird ein Härtemittel in solcher Menge beigefügt, daß die Unlöslichkeit langsam genug erfolgt, um die späteren aufeinanderfolgenden Operationen des Formens, Pressens usw. zu gestatten, wobei die vorher zugesetzte Essigsäure sehr zur Verlangsamung des Unlöslichmachens beiträgt. Der Zusatz von Kieselsäure kann in zweierlei Weise erfolgen: a) Man löse der Lösung A ein Alkalisilikat (am besten Natriumsilikat) zu, das sodann von der Essigsäure zerlegt wird. Man nimmt 15 g Gelatine, ungefähr 4 g Essigsäure, knetet die Masse durch und setzt 15 g der mit dem Härtemittel versetzten Glyzerin-Chloral-Lösung, 5 g Alkalisilikat zu, ohne das Durchkneten zu unterbrechen. b) Man kann das kolloidale Silikat direkt zusetzen, wobei man 100 g Gelatine, 15 g der mit dem Härtemittel versetzten Glyzerin-Chloral-Lösung, 10 g kolloidales Silikat nimmt, die man zusammen durchknetet. In diesem Falle wird keine Essigsäure zugesetzt. S.

D. R. Patent Nr. 262 484 vom 13. XII. 1911. Georges Kryszad in Paris. Verfahren zur Herstellung einer dauerhaften, kautschukähnlichen Masse. In einem Terpentinöl enthaltenden Behälter taucht man Kautschuk, der vorzugsweise nicht vulkanisiert ist. Das Mengenverhältnis kann beispielsweise 1 Teil Kautschuk auf 4 oder 1 Teil Terpentinöl usw. Die Verhältniszahlen können je nach der Beschaffenheit des herzustellenden Produktes geändert werden. Beim Beginn der Arbeit verwendet man natürlichen Kautschuk oder solchen, der nach irgend einem Verfahren dargestellt ist; späterhin benutzt man die nach dem vorliegenden Verfahren dargestellte kautschukähnliche Substanz. Der Kautschuk und das Terpentinöl werden in der Kälte so lange durchgearbeitet, bis das Terpentinöl vollständig vom Kautschuk absorbiert ist. Wenn dies der Fall ist, fügt man der Masse unter gründlichem Durcharbeiten einen Stoff zu, der begierig Wasser aufzusaugen vermag und Chlor enthält, z. B. Chlorkalk, und zwar in sehr veränderlicher Menge, die von etwa 10 bis 50 Prozent wechseln kann. Um eine innige Mischung des aufsaugefähigen Stoffes und des mit Terpentinöl imprägnierten Kautschukmasse zu erhalten, unterwirft man diese Masse einem Walzprozeß, indem man sie während des Durchganges zwischen den Walzen mit dem saugfähigen Stoff bestreut. Man läßt die bestreute Masse mehrmals zwischen den Walzen hindurchgehen, bis die Mischung vollkommen homogen ist. Das so erhaltene Fell wird nun in kaltem Wasser behandelt. Um das Eindringen des Wassers in das Innere des Stoffes und seine innige Berührung mit allen darin enthaltenen Bestandteilen zu sichern, wird das Fell dabei von neuem gewalzt, während es berieselt wird. Man kann der in Behandlung befindlichen Masse gleichzeitig Schwefel beispielsweise in Form von Schwefelblumen einverleiben. Der Zusatz geschieht beispielsweise gleichzeitig mit dem der absorbierenden Stoffe zu der mit Terpentinöl imprägnierten Kautschukmasse. Die Menge des Schwefels kann beispielsweise 5 bis 20 Prozent betragen.

Belgisches Patent Nr. 253666. Dr. Otto Röhm in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Feste Acrylsäureester (erhalten durch Polymerisation) werden vulkanisiert. K.

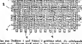
Britisches Patent Nr. 8324/1912. Phillip Schidrowitz in London. Verfahren zum Trocknen gasungswertiger Gummis. Die Gummis z. B. das Koagulum des Milchsaftes der Kautschukpflanzen, werden im Vakuum unter Anwendung mechanischer Mittel bei niederer Temperatur (unterhalb des Siedepunktes des Wassers) erhitzt, so daß der jeweilige Luftdruck genügend niedrig wird, um aus dem Gummi mit Leichtigkeit das Wasser zu dämpfen.

Britisches Patent Nr. 8636/1912. Samuel Goldwater in London. Verfahren zum Extrahieren von Kautschuk aus solchen enthaltenden Pflanzen. Man zerteilt die Stämme oder Äste der Pflanzen in Stücke von bestimmter Größe und behandelt die letzteren mit Rauch und eventuell mit Dampf. Hierauf entfernt man die Rinde von den Pflanzenteilen und extrahiert den Kautschuk. K.

Britisches Patent Nr. 4799/1912. Dr. Iwan Ostromislensky und Odessaer Fabrikanten & Tuergell Gesellschaft Industrial Bogatyr in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder ähnlichen Stoffen aus polymerisiertem Vinylbromid, Vinylchlorid oder deren Homologen. Die genannten Stoffe oder Mischungen derselben werden der Einwirkung von Metall (Zink), Wasser, alkoholischen oder wässerigen Pottaschelösungen oder aromatischen Aminen ausgesetzt oder ähnlich erhitzt. K.

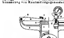
Britisches Patent Nr. 5300/1912. Dr. Iwan Ostromislensky und Odessaer Fabrikanten & Tuergell Gesellschaft Industrial Bogatyr in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder seinen Isomeren und ähnlichen Stoffen aus Divinyl und seinen Homologen und anderen Kohlenwasserstoffen der Isoprenreihe. Die genannten Stoffe werden in Lösung oder in festem Zustande der Einwirkung ultravioletter Kathoden- oder Röntgenstrahlen oder dunkler elektrischer Entladungen ausgesetzt, eventuell in Gegenwart von Kontaktsubstanzen, sowie die nicht veränderten Kohlenwasserstoffe, sofern solche zugegen, in bekannter Weise von dem neuen Produkte getrennt werden. K.

Britisches Patent Nr. 19147 v. J. 1912. Frederick William Smith in Christchurch in Neuseeland. Einlage für Kautschukwaren. Die Einlage besteht aus einem Gewebe,



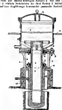
das aus Drähten 1 und Fäden 2 gebildet wird, die miteinander verwebt sind. Dieser Stoff wird in der üblichen Weise mit Kautschuk überzogen, wobei die Maschen des Gewebes mit Kautschuk angefüllt und die Fäden damit imprägniert werden. Demgemäß dann die Einlage bei der Vulkanisation des geformten Gegenstandes, beispielsweise eines Schlauches, sich mit dem Kautschukmaterial des Gegenstandes fest verbinden. H.

Britisches Patent Nr. 25575 v. J. 1912. Neville James Spriggs in London. Vulkanisiervorrichtung für die Anbringung von Kautschukgegenständen. An einem Dampf-



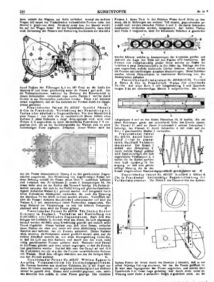
Kessel 1, der mittels eines Gasbrenners 2 geheizt wird, aber auch unmittelbar mit einem Hahnventil, heißem Dampf gefüllt werden kann, sind Konsole 3 angeordnet, in welchen eine Anzahl von Armen 4 drehbar gelagert ist, die zum Andrücken der zu vulkanisierenden Gegenstände an die obere Deckfläche des Kessels 1 dienen. Dies wird erzielt quer über die Arme 4 gelegten Leisten 6 bewirkt, durch deren Enden Schrauben 6 geführt sind. Die Leisten 6 tragen an der Unterseite Federn 7, welche eine verschiedene Lage der Arme 4 je nach der Dicke der Gegenstände gestatten. Das vordere Ende 8 der Arme 4 ist der Gestalt der Waren entsprechend ausgebildet. Nuten 9 der Arme dienen zur Aufnahme eines Bindemittels, gegen einer Kautschukgewebes, um mehrere Arme miteinander zu koppeln. H.

Britisches Patent Nr. 4869 v. J. 1912. Robert Bridge in Castleton (Lancashire). Kesselpresse. Der Kessel 1, dessen Deckel 2 durch einen Drehverschluß befestigt wird, so daß zum Öffnen und Schließen des Kessels keine Schraube gelöst werden muß, ragt durch den Fußboden 4 das Kesselinnere nur mit dem oberen Teil hindurch, während sich der Boden 5 unterhalb befindet. Dieser ruht auf einem doppelten Körper 6, das mit seinem oberen Flansch 7 mittels Schrauben an dem Boden 3 befestigt ist. Beide Teile bedürfen ringförmige ineinander passende Ansätzungen, so daß



sie ganz zentrisch miteinander verbunden werden. Ebenso paßt zentrisch in eine Öffnung des unteren Flansches 10 der Zylinder 6 des Preßkolbens 5. Im Boden 3 ist eine Stopfbüchse 7 vorgesehen und im Zylinder 6 eine zweite Stopfbüchse 8. Da beide verhältnismäßig weit auseinanderliegen, ist eine gute Führung des Kolbens 5 erreicht. Außerdem ist ein Sicherheit das Eintreten von Dampf in den Zylinder 6 und von Wasser und Schmiermittel in den Kessel 1 verhindert. Mehrere große Fenster 9 gewähren leichten Zugang zu den Stopfbüchsen 7 und 8. Der Körper 6 liegt unmittelbar auf dem Fundament 11. Anstatt aus einem einzigen Gußstück kann Körper 6 auch aus zwei Ringplatten gebildet werden, die durch Säulen miteinander verbunden sind, oder er besteht nur aus einer Platte mit Säulen, die an dem Boden 3 befestigt werden. Die Stopfbüchse 8 ist vorteilhaft mit einer Ringnut zur Aufnahme von Schmiermaterial versehen. H.

Britisches Patent Nr. 29749 v. J. 1912. Paul Baus in Berlin. Kesselpresse. An zwei Führungen h, i welche um Spindel d mit Kugellagern drehbar sind, können zwei Kesselmäntel a, a aufwärts und abwärts bewegt werden. Je nach der Stellung der Führungen befindet sich der eine Mantel (in der Abbildung a) in einer Presse 1, der andere dagegen über einem auf Schienen laufenden Wagen. In der Presse wird der Mantel mittels eines auf den Bodendeckel des Kessels wirkenden hydraulischen Presse gegen das obere Pressenwiderlager dampfdicht gepreßt, während ein zweiter zentral innerhalb der Bodenpresse vorgesehener Druckwasserkolben die Pressung der im Kessel befindlichen Formen bewirkt. Damit der Kesselboden unter dem Druck des eingeleiteten Dampfes nicht vom Mantel entfernt werden kann, ist die Bodenpresse mit der Hochdruckseite eines Druckwasserbildners in Verbindung, auf dessen Niederdruckseite der Kesseldampf wirkt. Außerdem ist am Kesselboden eine Sperrvorrichtung vorgesehen, durch welche dieser bei geschlossenem Kessel in seiner Stellung gehalten wird. Während im Kessel a die Vulkanisation stattfindet, wird der Mantel a mittels einer Presse g von der Führung i auf einer vertikal über dieser befindlichen Führung soweit nach oben bewegt, daß alle von diesem Mantel umschlossenen Formen freigegeben sind. Diese werden ab-



dann mittels des Wagens zur Seite befördert, worauf ein anderer Wagen mit neuen zur Vulcanisation vorbereiteten Formen oder ein Mantel a gebracht wird. Nunmehr senkt man den Mantel wieder bis auf den Wagen drauf. Ist die Vulcanisation beendet, dann wird nach Entlastung der Presse und Entfernung des Kessels der Mantel a durch Drehen der Führungen h, i um 180 Grad an die Stelle des Mantels a[1] und dieser gleichzeitig unter die Presse l gedreht. Um die Vulkanisierformen während der Drehung der Kesselmäntel in diesen festzuhalten, verwendet man runde Platten l, welche durch Greifer m am Herausfallen gehindert werden. Diese sind indessen derart ausgebildet, daß sie das Anheben der Formen durch die Hauptpresse gestatten. H.

Französisches Patent Nr. 456017. Soulcid Béraudy & Cie in Frankreich. Vorrichtung zur Herstellung von Perlen oder ähnlichen Gegenständen. Vor dem Mundstück 3 einer Presse 1, aus dem die zu verarbeitende Masse mittels eines Kolbens 9, einer Schnecke o. dergl. herausgepreßt wird, sind zwei Walzen 5, 6 angeordnet, in deren Mantelfläche Formräume 7, 8 vorgesehen sind, die an der Berührungsstelle der Walzen sich zu einer vollständigen Form ergänzen. Zwischen diesen Walzen wird der aus der Presse heraustretende Strang 4 zu den gewünschten Gegenständen umgeformt. Zur Herstellung von kugelförmigen Perlen mit einer Bohrung enthält die Presse einen Dorn 9, außerdem befinden sich zwischen den Formräumen 7 sowie 8 Aussparungen 10, die etwas tiefer sind als der Radius des Dornes 9 beträgt. Die Perlen 11 werden zwischen den sich in der Pfeilrichtung mit gleicher Geschwindigkeit drehenden Walzen 5, 6 geformt und sind dann durch dünne Röhrchen miteinander verbunden, die nach der Trennung der einzelnen Perlen leicht entfernt werden können. Vorteilhaft besitzt die Presse 1 mehrere Mundstücke 3 nebeneinander und sind die Walzen 5, 6 mit entsprechend vielen Formreihen ausgerüstet. Gelangt Material zur Verarbeitung, das erst bei höheren Temperaturen plastisch wird, dann wird die Presse geheizt. H.

Französisches Patent Nr. 449736. The Dunlop Rubber Company in England. Verfahren zur Herstellung von Golfbällen oder ähnlichen Gegenständen. Nach dem Einbringen der Golfbälle in die Formen wird aus diesen die Luft abgesaugt, hierauf werden die Bälle unter Erwärmung gepreßt und endlich unter Dampf vulkanisiert. Hierzu bedient man sich einer Presse, zwischen deren Platten ein oben und unten mit einer Abdichtung versehener Rahmen sich befindet, der die Formen aufnimmt. Dieser Rahmen wird, nachdem die Preßplatten soweit genähert worden sind, daß ein dichter Abschluß erreicht ist, mit einer Absaugleitung verbunden, so daß die Luft aus dem Rahmen und damit aus den noch nicht völlig geschlossenen Formen entfernt wird. Nunmehr wird Dampf in die Presse geleitet und diese scharf angezogen, so daß die Formen fest geschlossen werden. Zuletzt läßt man den Dampf ab und füllt die Preßplatten sowohl wie den die Formen umschließenden Rahmen mit Wasser. Nach dem völligen Abkühlen werden die fertigen Bälle aus den Formen entfernt. H.

Französisches Patent Nr. 452457. William Eggers in Amerika. Vulkanisierform für Kautschukgegenstände. Die Formen bestehen aus einzelnen Gehäusen, die in der Regel nur einen Hohlraum besitzen und möglichst dünnwandig und aus leichtem Metall hergestellt sind. Dieses wird entweder gegossen oder, wenn das Material dies zuläßt, in einer Presse geprägt. Die einzelnen Formen 1, deren Teile in der üblichen Weise durch Stifte an dem einen, die in Bohrungen am anderen Teil fassen, gegeneinander gesichert sind, werden zwischen Platten 2 und 3, die durch Schrauben miteinander verbunden werden, festgespannt. Auf beiden Platten sind Stifte 5 vorgesehen, über die kreisrunde Scheiben 4 geschoben werden können, welche in Aussparungen der Formteile greifen und dadurch die Lage der Teile auf den Platten 2, 3 bestimmen. Bei Formen von verhältnismäßig großer Höhe werden an Stelle der Scheiben 4 zwei Zwischenplatten in der Nähe der Teilfuge der Formen angeordnet, welche kreisrunde Löcher besitzen, durch welche die Formen mit rohrförmigen Ansätzen hindurchragen. Diese Scheiben werden mittels Distanzbolzen in bestimmter Entfernung von den Außenplatten gehalten. H.

Französisches Zusatzpatent Nr. 45358/416782. Soulcid Béraudy & Cie in Frankreich. Walze für plastische Stoffe. Auf einen Kern 1 mit Längsbohrung 2 und Querbohrungen 3 ist ein übergestülpter Mantel 4 aufgeschoben, der innere Längsrippen 6 und an den Enden Flanschen 10, 11 besitzt, die mit ihren Bohrungen genau auf zylindrische Teile des Kernes passen. Der Flansch 10 wird an einem Schulterstück 6 mittels Schrauben 9 befestigt, der Flansch 11 durch Schrauben 8 mit einer auf den Kern 1 geschraubten Mutter 7 verbunden. H.

Französisches Patent Nr. 452416. André Heert-Rond Bedel in Frankreich. Hausflaschen-Vulkanisierkessel. Der Kessel 1 enthält eine Heizspirale 2, durch welche Dampf geleitet wird. Zwei vorteilhaft elektrisch angetriebene Ventilatoren 3, 4 halten die im Kessel vorhandene Luft dauernd in Bewegung, so daß eine gleichmäßige Heizung der in den Kessel eingebrachten Kautschukgegenstände gewährleistet ist. H.

Französisches Patent Nr. 452277. Soulcid Béraudy & Cie in Frankreich. Selbsttätige Regeleinrichtung für Vulkanisierpressen. Der Hebel 1 des Steuerventils der hydraulischen Presse ist derart durch ein Gewicht 2 belastet, daß er von selbst diejenige Stellung einnimmt, bei der die Presse geöffnet ist. Er wird beim Ingangsetzen der Presse angehoben und mittels eines Sperrhebels 3 in dieser Lage gehalten, der durch einen unter der Wirkung einer Feder 4 stehenden Bügel 4 gesichert wird. An der

beweglichen Preßplatte 7 befindet sich ein Anschlag 8, der bei der Aufwärtsbewegung der Preßplatte auf einen Hebel 9 am Pressengestell trifft, welcher hierdurch gedreht wird und mittels eines Zugseiles in eine Minutenuhr 4 einfällt, so daß diese in Gang gesetzt wird. In dieser Stellung bleiben alle Teile so lange, bis die auf die Vulkanisierzeit eingestellte Uhr abgelaufen ist. Dann zieht die Uhr mittels der Seiles 11 den Riegel 4 zurück, die Sperrung des Hebels 1 wird aufgehoben und dieser kehrt in seine Anfangslage zurück, in der die Presse abgestellt ist. H.

Französisches Patent Nr. 453 535. Willi Kunze: Verfahren zur Herstellung plastischer Massen, die die Eigenschaften des Kautschuks besitzen. Man läßt auf vegetabilische oder animalische Oele oder Fette bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Halogen einwirken, entfernt die eventuell gebildeten Halogenwasserstoffsäuren, worauf man die halogenisierten Fette oder Oele in Gegenwart von Schwefel erhitzt, und die Endprodukte wäscht. K.

Französisches Patent Nr. 453 346. Jungfr. Célestine Marie L. Verfahren zum Lackieren von Bildern oder anderen Gegenständen aus Zelluloid. Die Gegenstände werden in einem mit einem Säurenerzeuger, der erhitzt werden kann, verbundenen geschlossenen Gefäß erhitzt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Verwendung von Kunstseide in Krefeld. Dem Jahresberichte der Handelskammer zu Krefeld pro 1912 entnehmen wir folgendes:

Als im Jahre 1906 die Preise für Kunstseide von 20 bis 22 Mk. auf 14 bis 15 gesunken waren, gingen einzelne Fabrikanten der Krawattenstoff- und Futterbranche dazu über, Kunstseide als Ersatz für Trame zu verwerten. Bis dahin kam die Kunstseide für die Stoffabrik wegen mannigfacher Mängel und der zu hohen Preise nicht in Frage. Bei der ersten Verwendung von Kunstseide hatten aber die Betriebe mit so großen Schwierigkeiten zu kämpfen, daß sie nach ungefähr zwei Jahren stellenweise wieder gänzlich davon Abstand nehmen mußten. Da es den unermüdlichen Versuchen der Kunstseidefabrikanten jedoch alsbald gelang, die Ware erheblich zu verbessern und für die Stoffabriken brauchbares Material besonders in feinen Titres herzustellen, so wurde im Jahre 1910 die Kunstseide wieder aufgegriffen, und zwar diesmal nicht allein von den Stoff-, sondern auch von den Samt- und Plüschfabrikanten. Der Verbrauch im Jahre 1910 war allerdings noch sehr gering. Er betrug für den Krefelder Bezirk 1000 kg für Samt und Plüsch 20 251 kg für Stoff. Im Jahre 1911 stieg der Konsum auf 1469 kg für Samt und Plüsch, 141 661 kg für Stoff, und im Berichtsjahre sogar auf 7588 kg für Samt und Plüsch, 261 535 kg für Stoff.

Die Stoffabriken verarbeiteten in der Hauptsache die feinen Titres, 70/100 denier und zwar fast nur in Nitrozellulose-Seide. Vereinzelt kamen auch gröbere Titres bis zu 180 denier in Frage. Die Plüschfabriken verwerteten dagegen meistens grobe Titres, 140/300 denier in Viscose, wenn auch einzelne Fabriken Nitro-Zellulose-Seide in den feineren Titres gebrauchten. Die Viscose-Seide wurde von den Plüschfabriken wegen der hohen Glanzes vorgezogen. Die Krawattenstoffabrik blieb bei Nitro-Zellulose-Seide, um einen der Seide ähnlichen Charakter in der Ware zu erzielen. Die Preise schwankten in den drei letzten Jahren zwischen Mk. 11.75 bis 14.50 für Nitro-Zellulose-Seide und 12 bis 13 Mk. für Viscose-Seide.

Die Kunstseide wurde größtenteils von den Fabriken direkt an die Konsumenten geliefert. Nur in ganz vereinzelten Fällen waren die Lieferanten Händler. W.

Zum Konkurrenzkampf in der Sprechmaschinen-Industrie. Aus Berlin schreibt man den „Münch. Neuest. Nachr.“: In der Sprechmaschinen-Industrie findet momentan ein erbitterter Preiskampf zwischen den führenden Firmen der deutschen Sprechmaschinen-Industrie auf der einen und der Deutschen Grammophon-A.-G. auf der anderen Seite statt. Letztere bringt unter der Bezeichnung „Zonophon-Platte“ ab 1. September eine neue 25-Zentimeter-Platte zum Detailpreise von 1.25 Mk. einschließlich Lizenzmarken auf den Markt, nachdem früher ihre billigste Marke 2.20 Mk. gekostet hat. Dem Händler wird diese Platte schon zu 78 Pfg. geliefert, so daß ihm nach Abzug von Portospesen 42 Pfg. Nutzen verbleiben und die Grossisten sollen die Platte sogar zu 62 ½ Pfg. ab Fabrik Hannover erhalten. Das ist ein Preis, bei dem der Fabrikant nicht mehr verdienen kann, und auch für die Deutsche Grammophon-Akt.-Ges., bezw. deren englischen Mutterinstitut, ist, so wird von seiten der deutschen Firmen behauptet, dieser Preis unbedingt verlustbringend. Wenn die Gesellschaft trotzdem unter Opferung der angesammelten Reserven diese Marke gewaltsam einführt, so geschehe es um sich ein Plattenmonopol in Deutschland zu schaffen. Im allgemeinen beträgt der billigste Standardpreis der deutschen Schallplattenfabriken 2 Mk. pro Platte, wobei Händler, Grossist und Fabrikant noch einen angemessenen Verdienst haben. Auf keinen Fall ist die deutsche Industrie in der Lage, eine gute Marktware — die billige minderwertige Ware kommt nicht in Betracht — an dem von der Grammophon-Gesellschaft jetzt aufgestellten Standardpreis zu liefern. Infolgedessen hat der Schutzverband der deutschen Sprechmaschinen-Industrie, e. V., Berlin, dem die größten Firmen der Branche, u. a. die Beka Rekord A.-G., Berlin, die Schallplatten-Fabrik m. b. H. in Halle, das Excelsior-Werk G. m. b. H. in Köln, die Jul. Werke Leipzig, die Carl Lindström-Gesellschaft Berlin, die Polyphon-Musikwerke A.-G. in Wahren bei Leipzig, die Vereinigten Schallplattenwerke Janus-Minerva G. m. b. H. in Hannover, die Kalliope A.-G. und die Anker G. m. b. H. in Dippoldiswalde angehören, in seiner Sitzung vom 11. ds. Mts. beschlossen sich zu Abwehrmaßregeln gegen das Vorgehen der Grammophon-Gesellschaft zusammenzuschließen und denjenigen Händlern und Grossisten, welche die neue Schallplattenmarke „Zonophon Blau“ aufnehmen, irgendwelche Ware zu liefern. Es sollen nur solche Grossisten und Händler, die sich durch Revers verpflichten, die neue Zonophon-Platte nicht zu handeln, in Zukunft Ware von den deutschen Fabriken erhalten können. Der Verband fordert von die Fabriken auf, an den bisherigen Preisen festzuhalten und sich zu einem Abwehrverband zusammenzuschließen, in den auch alle Hilfsindustrien und insbesondere die Apparate-Industrie einbezogen werden sollen. Wenn diese Abwehr konsequent und richtig durchgeführt werde, so würde die Grammophon-A.-G. ihr Ziel, für Deutschland ein Plattenmonopol aufzurichten, nicht erreichen. Wie sich nun der Handel zu diesen Beschlüssen der führenden deutschen Sprechmaschinen-Firmen abfinden wird, bleibt abzuwarten. Zweifellos kann der Kampf, den die deutschen Firmen gegen die Grammophon-A.-G. führen, nur Aussicht auf Erfolg haben, wenn die Händler das neue Fabrikat der Grammophon-A.-G. konsequent ablehnen. Ob aber der Handel gewillt sein wird, sich in seiner Freiheit von einigen Firmen derart beschränken zu lassen, muß doch fraglich erscheinen.

Technische Notizen.

Zellonfabrikation. Die Firma Ladan Halla & Cie., L'Emaillite in Levallois-Perret bei Paris schreibt uns: „In der Nummer vom 1. August 1913 Ihrer Zeitschrift bringen Sie auf Seite 299 einen Auszug aus einem Vortrag des Herrn C. Duisberg in Newyork 1912. In diesem Auszug heißt es, „Zellon“ sei in Form von Lacken zum Bestreichen von Aeroplanflächen in Frankreich benutzt worden. Wir müssen diese Behauptung, die an verschiedenen Stellen regelmäßig wiederkehrt, entschieden als unrichtig zurückweisen. Es wurde zwar das unter dem Namen Zellit verkaufte Zelluloseacetat in Frankreich (eine Zeit lang sogar von uns) als einer der Rohmaterialien zur Herstellung von Aeroplanlacken verwendet, aber das sogenannte Zellonlack, der nicht aus reinem Zelluloseacetat besteht, wurde in Frankreich als zum Bestreichen von Flugzeugflächen verwendet. Einen Beweis ihrer gegenteiligen Behauptung sehen wir entgegen und verweisen auch zugleich auf unsere Rektifikation in der Nummer vom 1. Juli Ihrer werten Blattes.“

Verwendungsgebiet für Flachswerg. Der Drang durch Ersatz von billigeren Materialien die Konkurrenz zu überbieten, hat gute und schlechte Ergebnisse gezeitigt. Soweit es sich jedoch um einen Fortschritt handelt, ist jeder Versuch zu begrüßen und tatkräftigst zu unterstützen, besonders aber dann, wenn der eigene Markt dadurch gefördert wird.

Außer den mannigfachen Veredlungsverfahren des Flachswerges (Linifil und dergl.) bringt man dasselbe heute, in der althergebrachten Weise gesponnen, als im Preise günstigeres Surrogat für andere pflanzliche Rohstoffe auch direkt in den Handel. Die neueren Maschinenkonstruktionen lassen schonende Behandlung zu und erhöhen den langen Stapel (Reißfest) und die Festigkeit. Stellt man überdies auf helle Farbe, so wird die Verwendungsmöglichkeit eine weitreichende sein. Laut den Mustern, welche wir vorliegen (roh, gefärbt und gebleicht) erzielt man, daß das Material in der Farbe äußerst vorteilhaft zur Geltung kommt und gebleicht einen eigenen Glanz zeigt. Diese Eigenschaften übertreffen in mancher Beziehung die der anderen pflanzlichen Rohstoffe.

Nehmen wir einen Vergleich vor, so wäre folgendes anzuführen: Decken-, Wandbehang- und Portierengarne sollen ein späteres vollgefülltes Gewebe geben und auch schöne Farbenvariationen ermöglichen. Einige dieser Arten verlangen ein glattes Garn, welches dem so verderblichen Staubfänger, wie zum Beispiel Jute, ist. Alle diese Eigenschaften vereinigt Flachswerg, wobei noch die hohe Festigkeit in jeder Beziehung ausschlaggebend mitwirkt. Teppichgarne derart erzeugt, werden ein sehr haltbares Fabrikat geben, das sich schön in Farbe und Muster ansehen wird. Die Reinigung der Waren erfolgt hiebei leichter als bei den anderen aus rauhhaarigen Materialien gearbeiteten Geweben, auch wird ein vermindertes Festsetzen des Staubes sich zeigen. Die Abteilung als Bodenbelag ist ein bedeutend geringerer Imitatgarn, früher Vigogne genannt, bestanden seinerzeit aus Schafwolle (Schafkunstwolle Vigoureux) und Baumwolle. Nachher wurden sie aus reiner Baumwolle hergestellt, erhalten jedoch jetzt wieder kleinere oder größere Zusätze von Wolle. Man hat dadurch die Verwendbarkeit gehoben und bessere Preise erreicht. Mit höherem Prozentsatz Wolle führen sie häufig den Namen „Imitat-Frisé“. Speziell bei diesen Sorten, wo die Baumwolle nur den Grund bilden soll, dürfte sich statt der langstapeligen teueren Baumwolle der billigere Leinenwerg als Zusatz gut [illegible] und bewähren.

Besonders der Glanz der gebleichten Rohmaterials regt den Gedanken an, ob es nicht ratsam wäre, auch in dieser Richtung Proben anzunehmen. Bei der merzerisierten Teppichen, Decken, Wandbespannungen usw. kommen glänzende Rhabilibungen durch merzerisierte Baumwolle, Kunstwolle etc. nicht angepasst zum Ausdrucke oder stellen sich solche unbewusst zu teuer. Es scheint mir deshalb nachzuahmen, durch Versuche mit gebleichtem Flachswerg [illegible] anzugreifen.

In der Kleinindustrie ist anfänglich insbesondere [illegible] Vorhangwaren, Vorhangswaren und Wattiebverbrauch, während weitere Einführungen möglich. Als Hilfsmittel zur Erzeugung des besseren Glanzes wie insbesondere des Zellstoff- oder Jutewerg [illegible] nach dem Trockenverfahren steht es schon in Hennitzung. Natürlich könnten noch mancherlei kleinere Angaben für anderen Absatz angegeben werden.

Zum Schlusse bemerke ich, daß mir die Rohmaterialproben von der Firma Hugo & Wagner, Calw-Hanstein (Bd.), Spezialität- und Flachswerg-Spinnerei und Handlung, übersandt wurden und ich gerne Interessenten solche Proben zur Einsicht diene.

Joseph Bykner

Gummifachschule in England. An dem Northampton Polytechnic Institute, Holloway, London N., Direktor Dr. Clough, wurde eine Sonderfachschule für Chemie und Technik des Kautschuks errichtet. Der Lehrplan der ersten (neun 26 Stud. werden besucht) Kurses erstreckt sich in der Hauptsache auf die Kenntnisse von Rohgummi in den Urwäldern und Plantagen in den Tropen, den Verkauf von Rohgummi in Europa bzw. Vereinigten Staaten und deren Klassifikation, die Fabrikation von Gummiwaren aller Art, die Analyse von roher und vulkanisiertem Gummi, die Gewinnung, Verarbeitung, Verbrauch und Analyse von Guttapercha und Balata. — Als besonders hervorragende Lehrkräfte fungieren die Herren P. J. Burgess, J. Hanbury, Arthur Lampard, Leslie Rayleigh, Dr. B. Schidrowitz, Noel Trotter, Herbert Wheigh und Frederik Kaye. — Auch Deutsche werden als Schüler aufgenommen, das Schulgeld pro Semester beträgt Mk. [illegible].

Färben von Viskose-Kunstseide. Für Viskoseseide sind 1. basische und 2. basisch-substantive usw. empfehlen. — 1. Bei einem Flottenverhältnis 1 : 30 bis 1 : 40 gibt man dem Bad bei hellen Färbungen durchschnittlich 10 Prozent kristallisiertes Glaubersalz und etwa 1 bis 2 Prozent Monopolseife hinzu, bei dunkleren Färbungen verwendet man 20 bis 30 Prozent Glaubersalz und etwa 2 Prozent Monopolseife. Die Flotten werden bei basischen Färbungen gewöhnlich nicht ganz ausgezogen, daher ist es empfehlenswert, auf bestehendem Bad zu arbeiten. Man macht dann Farbstoffzusätze, die etwa ⅔ bis ¾ derjenigen zum ersten Bad betragen, zum Glaubersalz etwa den vierten Teil. Mit dem zu behandelnden Material geht man bei 30° C ein, erwärmt allmählich bis auf 60 bis 65° und färbt im Laufe von ½ bis ¾ Stunde aus. — 2. Für das Ausfärben mit basischen Farbstoffen beizt man zunächst mit Tannin und Brechweinstein, in das auf bis 60° angewärmte Bad geht man mit der Ware ein, setzt 3 bis 4 Prozent Tannin und 0,5 bis 1 Prozent Salzsäure hinzu, zieht einige Zeit um, worauf man 2 bis 3 Stunden unter zeitweiligem Umziehen stehlegt. Nach wiederum erfolgtem Umziehen wird aufgeworfen, geschleudert, abgequetscht und 15 bis 30 Minuten auf ein neues Bad mit 1 bis 2 Prozent Brechweinstein bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und gewaschen. Zur Ausfärbung wird zunächst bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet, das Färbebad soll 2 bis 3 Prozent Essigsäure beschickt, der Farbstoff nach und nach zugegeben und die Temperatur allmählich bis auf 50° C. getrieben.

(Techn. Rundschau.)

Verfahren zur Herstellung von Azetylcelluloselösungen. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden. (Deutsche Patentanmeldung C. 22392, Klasse 21 h, vom 12. II. 1912.) — Bekanntlich finden verschiedene Ester von Fettalkoholen, z. B. Azetylazetat, als Lösungsmittel für Azetylcellulose Verwendung. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die Ester der chlorsubstituierten Fettsäuren die Eigenschaften haben, Azetylcellulose zu lösen, insbesondere ergab sich, daß der Methyl- und Äthylester der Monochloressigsäure sehr geeignet zur Herstellung wässerer Azetylcelluloselösungen ist, die auf Films, Lacke, plastische Massen usw. verarbeitet werden können. Die erwähnten Ester können natürlich auch mit anderen Lösungs- oder Quellmitteln gemischt zur Anwendung kommen. Die Verwendung der Chloressigester bietet den Vorteil, daß man Filme und Lackaberzüge von größerer Gleichheit gibt und glattere Oberfläche erhält als bei einer Reihe der bisher vorgeschlagenen siedender siedender Lösungsmittel.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Azetylcelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel der Methyl- oder Äthylester der Monochloressigsäure allein oder in Mischung mit anderen Quell- oder Lösungsmitteln verwendet wird.

Imprägnierungsmittel aus Viskose und Kautschuk. Von C. Kuss in Berlin. (Deutsche Patentanmeldung P. 28 136 vom 11. 8. 12.) Man läßt die Bildung der Viskose aus Zellulose durch Einwirkung von Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Kautschuk und Schwefel vor sich gehen und bringt das erhaltene Produkt zur Emulsion. Man kann Metallsalze (Zink-, Aluminiumsalze u. dgl.) zusetzen, welche mit der Viskose wasserunlösliche Metallverbindungen bilden. Nach dem Imprägnieren der Gewebe erhitzt man auf Vulkanisiertemperatur, man erhält dann ein völlig wasserdichtes festes, gleichmäßiges, dabei aber elastisches Erzeugnis von dichtem Gefüge.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8h. F. 31 635. Puderwalzengleitte zur Herstellung von Faltenkarnitonen aus Folwerk [illegible]. Zus. z. Pat. 243 938. — Conrad [illegible], Berlin. — 16. X. 12.

8h. M. 50 164. Verfahren zur Herstellung von [illegible] Dachpappe und ähnlichen Stoffen. — Dipl.-Ing. Alfred Maschke, Mannheim i. B. — 20. I. 13.

29b. S. 31 220. Verfahren zum Unbrennbarmachen von Flachs- und Jutefasern in welche gekräuselte, wollige Fasern. — Aron Salhel, Dendermonde b. Termonde und Johann Callebergue, Termonde (Belgien). — 18. XII. 12.

39b. A. 22 153. Verfahren zur Herstellung eines [illegible] Kondensationsprodukts aus Phenolen und Formaldehyd unter Verwendung von Chlor als Kondensationsmittel. — Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. — 22. VIII. 12.

39b. B. 69 092. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 3. IX. 12.

39b. F. 35 [illegible]. Verfahren zur Herstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkts. Zus. z. Anm. F. 35 [illegible]. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln. — 24. XII. 12.

39b. H. 15 761. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. — Dr. Carl Hassian, Kiel. — 27. XI. 12.

39b. H. 57 059 und 61 208. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. Zus. z. Anm. H. 15 761. — Dr. Carl Hassian, Kiel. — 18. XII. 12, bezw. 20. I. 13.

22b. J. 15 498. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseeinwerkstoffen. Zus. z. Anm. J. 14 522. — Internationale Celluloseester Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 28. II. 13.

8h. K. 15 727. Verfahren zum [illegible] von Faserstoffen für die Textil-, Papier- und Zellstoffindustrie. — Willy Ebert, Charlottenburg. — 16. XII. 12.

12a. G. 35 864. Verfahren zum Trennen von organischen, konstant siedenden Flüssigkeitsgemischen oder von solchen, die Komponenten mit nahe bei einander liegenden Siedepunkten enthalten. — Abram Goldhaus, Berlin und Bernhard Saenftle, Hamburg. — 21. XII. 12.

22i. E. 65 [illegible]. Verfahren zur Vorbereitung von Knochen für die Herstellung von Gelatine. — Dr. Hugo Sassel, Neufahr (O. Bay.) — 28. X. 12.

28b. S. 38 [illegible]. Messer zum Ausfleischen von Leder oder anderen weichen Stoffen. — Maurice Simonetti, Paris. — 3. II. 13.

66b. L. 35 [illegible]. Künstliche Wursthaut als Ersatz für die bei der Herstellung von Wurst oder ähnlichen Waren verwandten Därme. — Carl Lange, Friedland Bez. Breslau. — 30. I. 13.

Erteilungen.

21c. 262 685. Verfahren, Draht aus Aluminium oder verwandten Metallen mit einer Isolationsschicht von hoher mechanischer, thermischer und elektrischer Widerstandsfähigkeit zu versehen. — Gesellschaft für elektrotechnische Industrie m. b. H., Berlin. — 21. VI. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Franke (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Flöthau i. E.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.) und anderen Sachverständigen herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. September 1913 | [illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München [illegible] | 3. Jahrgang Nr. 17

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Der synthetische Kautschuk.

Von A. Noel *)

Alle zur Zeit bekannten Lösungen der Frage der Synthese des in der Natur vorkommenden Kautschuks beruhen auf der Polymerisation des Isoprens oder β-Methylbutadiens

$$CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C} = CH_2$$



Durch diesen Polymerisationsvorgang erhält man mit dem Isopren einen Kautschuk, dessen Elementaranalyse gleich derjenigen des Naturkautschuks Werte liefert, die der Bruttoformel $C_{10}H_{16}$ gut entsprechen. Aber auch hier konnte das in der organischen Chemie so oft beobachtete Phänomen festgestellt werden, daß derselbe Weg, der zur Darstellung eines bestimmten Körpers geführt hat, es auch gestattet, zu einer Reihe ganz ähnlicher Substanzen zu gelangen, die man die Homologen des betreffenden Körpers nennt. Man kann sagen, daß alle Kohlenwasserstoffe, die das Kohlenstoffschema

$$\gt C = \underset{|}{C} - \underset{|}{C} = C \lt$$

enthalten, in welchem die durch Striche angedeuteten freien Valenzen durch Wasserstoff oder Alkyl- resp. Arylgruppen abgesättigt sind, zur Polymerisation befähigt sind und so untereinander mehr oder weniger verschiedene Kautschukarten liefern. Der einfachste Ausdruck aller derartigen Polymerisationsprodukte würde der Butadienkautschuk $(C_4H_6)_x$ sein

$$H_2C = CH - CH = CH_2 \; + \; H_2C = CH - CH = CH_2 \longrightarrow \left[HC \langle {CH - CH_2 - CH_2 \atop CH_2 - CH_2 - CH} \rangle CH \right]_n$$

Erwähnen wir gleich auch den β,γ-Dimethylbutadienkautschuk $(C_6H_{10})_x$, der durch Polymerisation des β,γ-Dimethylbutadiens entsteht, so haben wir die drei synthetischen Produkte, die bisher der eingehendsten Untersuchung unterzogen worden sind.

*) Vortrag, gehalten in der Sektion Lüttich des Vereins der Ingenieure der Hochschule Lüttich am 5. Januar 1913. — Deutsch von E. Kindscher, Berlin-Lichterfelde.

Aus dem bisher gesagten kann man nun ersehen, daß die praktische Lösung der Frage der Kautschuksynthese von folgenden zwei Punkten abhängig ist:

1. Wohlfeile Herstellung des Butadiens und seiner Derivate im großen.
2. Wohlfeile Polymerisation des Butadiens und seiner Derivate im großen.

Die erste Phase des Problems umfaßt demnach die Wahl der Rohmaterialien und der geeigneten chemischen Reaktionen, während es sich bei der zweiten Phase nur um die Wahl von chemischen Reaktionen handelt.

Hinsichtlich der Rohmaterialienauswahl ist zu bemerken, daß sich dieselben in der Natur in sehr großen oder wenigstens in genügenden Mengen jederzeit erhältlich vorfinden müßten; nur unter solchen Verhältnissen könnte das synthetische Produkt neben dem Wild- und Plantagenkautschuk eine dauernde Rolle spielen. Die auf die Kautschuksynthese bezüglichen Publikationen scheinen einen vollständigen Ersatz aller auf dem Markte befindlichen Kautschuke durch das Kunstprodukt ins Auge zu fassen, was einer Vernichtung der Existenzmöglichkeiten derselben gleichkäme. Besonders Perkin sieht voraus, daß zunächst der Wildkautschuk und dann auch der Plantagenkautschuk vollständig verschwinden wird. Tatsächlich hat ja z. B. das künstliche Indigo den natürlichen fast vollkommen verdrängt, und es ist nicht von der Hand zu weisen, daß auch beim Kautschuk unter solchen Verhältnissen große Umwälzungen stattfinden können. Jedenfalls brauchte das Problem der Kautschuksynthese noch nicht fallen gelassen zu werden, wenn die Menge des synthetischen Produkts selbst nur einen verhältnismäßig bescheidenen Teil des Gesamtkautschuks ausmachte, den uns die Natur liefert. Das Kunstprodukt würde vielleicht auch an der Seite des Rohkautschuks lebensfähig sein, selbst wenn seiner Produktion Grenzen gesetzt wären. Vorausgesetzt, daß die Fabriken im stande wären, einen Kautschuk auf den Markt zu bringen, der an Qualität den guten Sorten nicht nachstände, so würde sich voraussichtlich ein Gleichgewichtszustand zwischen Wildkautschuk, Plantagenkautschuk und dem Kunstprodukt einstellen. Unmöglich ist es allerdings vorauszusagen, wie sich die Nachfrage auf diese drei Kategorien verteilen würde. Beachten muß man ferner noch, daß die Kautschuk

industrie zur Zeit etwa 250000 kg Kautschuk täglich verarbeitet, und daß dieser Verbrauch eine jährliche Steigerung von 5—10 pCt. erfährt. Da nun die Herstellungskosten für das Kilo Plantagenkautschuk etwa zwei Mark betragen, so schließt schon Perkin, unter Berücksichtigung der Fabrikationskosten und der aus den Abfällen zu erzielenden Vorteile, daß als Ausgangsmaterialien der Kautschuksynthese nur Kohle, Holz, Stärke, Zucker und Petroleum in Frage kommen. Tatsächlich haben denn auch diese Materialien als Basis für zahlreiche Herstellungsverfahren des Butadiens und seiner Homologen gedient. Zu erwähnen wäre als Ausgangsmaterial noch das Terpentinöl, welches als Ausgangspunkt für das ganze Gebiet der Forschung gedient hat. Seine Bezugsquellen sind aber absolut ungenügend, um für die Totalnachfrage an Kautschuk auch nur einigermaßen in Betracht zu kommen. Es hat den Uebelstand, daß es großen Preisschwankungen unterworfen ist, was darauf hinweist, daß das Angebot die Nachfrage nicht übersteigt. Immerhin verdienen die Methoden, die auf der Verwendung des Terpentinöls beruhen, wegen ihrer relativen Einfachheit angeführt zu werden.

I. Darstellungsverfahren für die Butadien und seine Homologen

a) Terpentinöl als Ausgangsmaterial.

Das Prinzip der Verfahren dieser Klasse ist folgendes: Man läßt die Terpentinöldämpfe über metallische Oberflächen streichen, welche auf 450—750° erhitzt sind. Die durch Katalyse umgewandelten Dämpfe werden kondensiert. Auf diese Weise kommt man zu einer Flüssigkeit, die Isopren vom Siedepunkt 37° je nach der Arbeitsweise in wechselnden Mengen enthält. — Dieses Verfahren wurde 1882 von Tilden (J. chem. Soc. 45 S. 411) gefunden. Er ließ Terpentinöldampf durch eine auf Rotglut erhitzte Eisenröhre streichen, erhielt aber so nur sehr schlechte Ausbeuten. Später versuchte man die Methode zu verbessern und kam zu dem Schlusse, daß die Ausbeuten um so größer werden, 1. je mehr man die Oberfläche der Kontaktsubstanz vergrößert, 2. je reiner das Terpentinöl an Limonen ist, 3. je niedriger der Siedepunkt des Terpentinöls gehalten wird und 4. je verdünnter die Dämpfe in dem Zeitpunkte sind, wenn sie in Berührung mit den erhitzten Oberflächen die Zersetzung erleiden.

Diese Zersetzung läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$\underset{\text{Dipenten}}{H_2C\begin{matrix} CH=C\,CH_3 \\ HC - CH_2 \end{matrix}CH_2 \\ \quad | \\ \quad C - CH_3 \\ \quad \| \\ \quad CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Isopren}}{\begin{matrix} H \\ H_2C \end{matrix} C - C \begin{matrix} - CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}} + \underset{\text{Isopren.}}{H\,C = CH_2 \\ \quad | \\ \quad C - CH_3 \\ \quad \| \\ \quad CH_2}$$

Gleichzeitig mit dem Isopren entsteht auch Trimethyläthylen

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH\,CH_3$$

Um nun den oben angeführten Bedingungen zur Verbesserung des Verfahrens Genüge zu leisten, wendeten Staudinger und Klever Limonen oder Dipenten an und leiteten deren Dämpfe bei 2 mm Druck oder mit Stickstoff gemischt über Metalldrähte, die durch den elektrischen Strom erhitzt wurden. Das entstandene Isopren enthält wenig Trimethyläthylen, die Ausbeuten betragen etwa 60%. Gegen das Verfahren läßt sich aber der Einwand erheben, daß die Kondensation des Kohlenwasserstoffes in der Praxis große Schwierigkeiten bereiten würde, da durch den stark verdünnten Raum die ohnehin schon beträchtliche Flüchtigkeit des Isoprens noch vermehrt würde, und ferner ein Gasstrom große Mengen Isoprendämpfe mitreißt. Das Isopren kann man ja durch Brom zurückhalten und das entstandene Bromid wäre dann leicht wieder in Isopren überzuführen, die industrielle Verwendung von Brom ist aber immer mit sehr hohen Kosten verknüpft. — Woltereck (Engl. Patent Nr. 27908, 1909) füllte die Eisenröhren mit einem Metallgewebe und empfahl, über eine Temperatur von 550° C nicht hinauszugehen. Auch er hielt die Mischung der Terpentinöldämpfe mit einem indifferenten Gase für günstig. — Silberrad (Englisches Patent Nr. 4001, 1910) arbeitete mittels einer Röhre, die mit gebogenen Metallflächen angefüllt war, und erhitzte sie auf 450—750° unter vermindertem Druck. Weiter ließ er das Terpentinöl in eine auf Rotglut erhitzte Retorte tropfen, in der verminderter Druck herrschte. Die Dämpfe wurden durch Saugen entfernt. Die Ausbeuten des Verfahrens betragen 25—50% an Isopren. — Heinemann (Englisches Patent Nr. 14040, 1910) benutzte feinverteiltes Kupfer oder Silber als metallische Katalysatoren. — Die „Badische Anilin- und Sodafabrik“ verwendete eine Eisenröhre, die von äußerer Wärme umgeben war und die von einer erhitzten Platinspirale durchzogen wurde. Die Dämpfe verdünnte sie mit Stickstoff oder ließ sie unter vermindertem Druck hindurchstreichen (Französ. Patent Nr. 425885, 1911). Ein Zusatzpatent (Französ. Zusatzpatent 14342, 1911) behandelt die Anwendung des Verfahrens auf alle Dipentene, gleichgültig welcher Herkunft, wie Limonen, Carvon etc., die einen besseren Ertrag an Isopren geben als das Terpentinöl. — In dem deutschen Patent Nr. 249947, 1910 beschreibt Karl Gottlob einen Zersetzungsprozeß für Terpene, bei dem ein elektrisch heizbarer Körper in die Flüssigkeit eingetaucht wird. Um diesen herum entsteht eine Zersetzungszone, in der sich die Dämpfe von Isopren und anderen Kohlenwasserstoffen bilden. Die Kohlenwasserstoffe mit höherem Siedepunkte als Isopren werden durch einen Rückflußkühler zurückgehalten und der Reaktion wieder zugeführt, während das Isopren erst auf dem weiteren Wege durch energischere Kühlung kondensiert wird. Die Ausbeute beträgt 20—30%. Die Depolymerisation des Terpens kann auf elektrischem Wege oder durch die Wirkung ultravioletter Strahlen erregt werden. Harries und Gottlob konstruierten sodann die auf dem gleichen Prinzip beruhende Isoprenlampe (Ann. d. Chem. 383 S. 228), die sich bald in die Laboratorien eingeführt hat. — Zu erwähnen wäre endlich noch das Verfahren von Ostromislensky (Belg. Patent 244622, 1912). Er erzeugt die Terpentindämpfe bei so niedrig wie möglicher Temperatur, indem er im Apparat einen indifferenten Kohlenwasserstoff wie Benzol, Naphthalin etc. zumischt. Für Benzol scheint die günstigste Temperatur 105° zu sein. Die Dämpfe des gewählten Mittels verdünnen die Terpendämpfe und erleichtern ihren Durchgang durch das Netz des erhitzten Metallgewebes. Tatsächlich scheint es vorteilhaft, die Isoprendämpfe so schnell als möglich der katalytischen Wirkung der erhitzten Oberflächen zu entziehen, um nicht den im Entstehen begriffenen Kohlenwasserstoff zu zerstören. Die erzielten Ausbeuten schwanken nach Ostromislensky zwischen 30 und 90 Prozent.

Die Terpene liefern durch Depolymerisation Isopren. Ostromislensky bemerkt, daß der Körper

$$HC\begin{matrix} CH - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}CH - CH = CH_2$$

sich unter gleichen Arbeitsbedingungen zu Butadien zersetzen müßte. Tatsächlich wurde es als Nebenprodukt bei der Polymerisation des Butadiens zu Butadienkautschuk erhalten. Man könnte ihn also der Fabrikation wieder zuführen, indem man ihn in Butadien zurückverwandelte.

b) Ein Harz als Ausgangsmaterial.

Die mit Terpentinöl erzielten Resultate führten zu dem Gedanken, auch bestimmte Harzsorten durch Hitze zu zersetzen. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche haben aber nur geringe Isoprenmengen geliefert und so scheint diese Idee wenig Aussicht auf industrielle Verwertung zu haben, zumal die Zusammensetzung der Harze sehr mannigfaltig ist und über ihren molekularen Aufbau noch Dunkel herrscht. Der erste Versuch nach dieser Hinsicht wurde von Block und Morton patentrechtlich geschützt (Engl. Patent 27397, 1909). Sie wendeten sich den Yeintong- und Xanthorrhoeaharzen (Acaroidharze) zu, die fast unverseifbar sind. Diese wurden noch von kleinen ev. vorhandenen Mengen verseifbarer Bestandteile befreit. Der Rückstand wurde der Destillation unterworfen und lieferte Hemiterpene, Terpene und ihre Homologen. Das Pontianakharz gab unter anderem auch eine gewisse Menge Isopren. — Matthews und Strange (Engl. Patent Nr. 4620, 1910) erhitzten Harze wie Kolophonium, Mastix oder Bernstein, Kopal, Yeintong-Harzöl, Kopalöl auf 250—450°. Das Destillat wird rektifiziert. Die Fraktion, die bei 30—40° übergeht, enthält Isopren und wird direkt der Kautschukpolymerisation unterworfen. Die anderen Fraktionen werden von neuem destilliert, und geben so noch eine gewisse Menge Isopren.

Ähnliche Untersuchungen könnte man noch auf den Altkautschuk selbst ausdehnen. Man weiß ja, daß Isopren zum ersten Male unter den Produkten der trockenen Destillation des Kautschuks aufgefunden worden ist. Die so gebildeten Mengen waren aber gering. Man könnte jedoch mit Recht hoffen, die Ausbeuten zu vergrößern. Die trockene Destillation der Kautschukabfälle liefert hauptsächlich ein dickes Öl, das sich vielleicht durch ähnliche Behandlungsweisen, wie man sie für Terpentinöl ausgedacht hat, in Isopren zerlegen ließe. Auf diesem Wege würde man dann zu einer theoretisch vollkommenen Regeneration der Kautschukabfälle gelangen.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Analyse der Zapon- und Zelluloidlacke.

Von Dr. Fritz Zimmer, Berlin-Tempelhof.

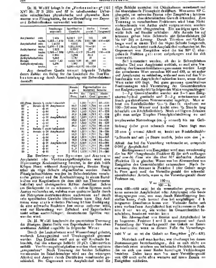
Zapon- und Zelluloidlacke sind Flüssigkeiten von sehr universellem Charakter, über deren Eigenschaften, vielfache Verwendungsarten, Fabrikation usw. ich schon an dieser Stelle ausführlich berichtet habe (Kunststoffe 1912 II, Seite 6 und 301). Ebenso wie die verschiedenen Fabrikationsarten dieser Lacke, die eine große Praxis voraussetzen, nur scheinbar einfache sind, so sind auch die Untersuchungsmethoden mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da der Gang einer derartigen Analyse nicht ein einmal feststehender, sondern von Fall zu Fall von neuem festzulegender ist. Die rein wissenschaftliche Untersuchung gibt auf viele praktisch wichtige Fragen nicht immer erschöpfende Antworten und läßt nicht selten Trugschlüsse zu. Praktische Merkmale wie Anfguß, Dicke des Lackrandes, blankes oder mattes Auftrocknen, Viskosität, spez. Gewicht, Farbe der Flüssigkeit und ähnliche Merkmale werden in Verbindung mit den durch Analyse gefundenen Zahlen dem erfahrenen Praktiker wertvolle Schlüsse auf Natur und Zusammensetzung des zu untersuchenden Zaponlackes ermöglichen.

Von besonderer praktischer Wichtigkeit ist die genaue Beobachtung der Umstände, die ein Zapon- bezw. Zelluloidlack beim „Ablaufen" zeigt, d. h. wie er sich nach dem Aufgießen auf Glas oder Blech während des Trocknens verhält. Es ist hierbei scharf zu beobachten, ob er während der ganzen Trockenperiode blank bleibt oder vorübergehend bezw. dauernd einen Schleier zeigt. Aus diesem Verhalten ist es möglich, Schlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Lösungsmittel oder deren Verhältnis zueinander zu ziehen. Körper wie Amylalkohol, Amylazetat, Benzin usw. werden dem Praktiker bei der Aufgußprobe schon durch den Geruch erkennbar sein.

Liegen die wissenschaftlichen Daten einer vollständigen Analyse vor, so ist es notwendig, die Probe auf das Exempel zu machen und diese durch eine möglichst vollständige Synthese zu kontrollieren. Das Analysenmaterial und der aus seinen Bestandteilen aufgebaute Lack müssen unter gleichen äußeren Bedingungen, d. h. bei derselben Temperatur, auf demselben Blech usw. durchaus die gleichen Erscheinungen beim „Ablaufen" zeigen.

Zur Herstellung tadelloser Zapon- und Zelluloidlacke ist eine genaue analytische Kontrolle der zu verwendenden Rohmaterialien deshalb erforderlich, weil von ihrer Reinheit die guten Eigenschaften der fertigen Fabrikate abhängig sind. Nitrozellulose, Zelluloid, Amylazetat, Amylalkohol, Holzgeist, Benzin, Azeton und die übrigen Rohmaterialien sollen wasser- und eisenfrei sein. Leicht nachweisbar und praktisch besonders schädlich wäre die Gegenwart von Schwefelsäure in der Wolle und im Amylazetat. Letzteres als Hauptlösungsmittel für nitrierte Baumwolle ist in den letzten Jahren im Preise um etwa das Doppelte gegen früher gestiegen, was zur Folge hatte, daß man es durch preiswertere Materialien zu ersetzen suchte. Bis jetzt ist das aber im großen Maßstabe nicht gelungen. Bei der Vorhandensein von Azetatersatzmitteln in Zaponlacken gestaltet sich der Gang der Analyse besonders schwierig. Das spez. Gewicht von Amylazetat schwankt von ca. 0,850 bis 0,875.

Aus praktischen Gründen oder bei Verwendung von Azetaten verschiedener Provenienz wird es notwendig, die Verseifungszahl von Azetat festzustellen, deren Wert ein relativer ist. Zu diesem Zwecke werden 5 g Substanz mit 50 ccm Normalkalilauge bei Gegenwart einiger Tropfen reinen Alkohols zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt und der Ueberschuß von Lauge aus dem abgekühlten, mit Phenolphtalein versetzten Kolbeninhalt mit Normalschwefelsäure zurücktitriert. Die Verseifungszahl als solche läßt keinen sicheren Schluß auf die Reinheit des Amylazetats zu; es sprechen noch Destillationsprobe, spez. Gewicht usw. mit. — Beim Schütteln von Amylazetat mit etwa der doppelten Volumen Menge Schwefelsäure von zirka 64° Bé unter Wasserkühlung muß eine vollständige Mischung beider Flüssigkeiten ohne Ölabscheidung stattfinden; wenn dies eintritt, so handelt es sich in der Regel um eine Verfälschung des Azetats mit Benzin. Die Eigenschaften desselben lassen sich nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen durch Feststellen der Siedegrenzen, des spez. Gewichts usw. leicht feststellen. Bei genauer Ausführung dieser Methode kann diese als quantitativ angesprochen werden (vergl. später).



Dr. H. Wolff bringt in der „Farbenzeitung" 1911 XVI Nr. 37 S. 2056 und 57 in tabellarischer Uebersicht verschiedene physikalische und physische Konstanten von Flüssigkeiten, die zur Herstellung von Zapon- und Zelluloidlacken verwendet werden.

		Brechungsexponent	Spezifisches Gewicht	Siedepunkt [1]	Verseifungszahl
Amylazetat	rein	1,404	0,8761 (20°)	148	438
	techn.	1,385—1,410	0,85—0,86	[illegible]	400—480
Amylalkohol	rein	1,4078	0,812	129	—
	techn.	1,400—1,410	0,80—0,82	90—130	—
Aethylazetat	rein	1,373	0,9007	77	636
	techn.	1,364—1,380	0,894—0,910	75—82	600—635
Azeton	rein	1,360	0,796	56,2	—
Aethylalkohol	rein	1,361	0,787	78	—
Benzin		unter 1,42	unter 0,80	60—160	—
Aethylbutyrat	rein	1,396	0,882	120	—
	techn.	—	0,880—0,910	90—136	—

Aus derselben Quelle stammt folgende Tabelle, deren Zahlen ein Beleg für die Exaktheit der Benzinbestimmung durch Ausschüttelung mit Schwefelsäure darstellt:

	Benzin gefunden Proz.	Refrakt.	Spez. Gew.	Siedegrenze [1]
100 Proz. Benzin I, nicht behandelt	—	1,381	0,710	60—120
80 Proz. Benzin + 20 Amylazetat	80,0	1,352	0,710	60—110
60 „ „ + 40 „	69,5	1,350	0,711	63—110
40 „ „ + 60 „	39,5	1,352	0,711	67—120
20 „ „ + 80 „	20,0	1,356	0,712	67—120
80 „ „ + 20 Amylalkohol	81,0	1,359	0,713	60—120
60 „ „ + 40 „	60,0	1,351	0,710	65—121
40 „ „ + 60 „	40,0	1,352	0,710	66—120
20 „ „ + 80 „	20,5	1,351	0,711	66—110
100 „ Benzin II nicht behandelt	—	1,360	0,709	80—140
80 „ Benzin + 20 Amylazetat	80,0	1,353	0,702	70—136
60 „ „ + 40 „	60,0	1,371	0,710	76—101
40 „ „ + 60 „	38,8	1,370	0,701	84—148
20 „ „ + 80 „	19,5	1,370	0,709	82—146
80 „ „ + 20 Amylalkohol	81,0	1,360	0,715	82—101
60 „ „ + 40 „	61,5	1,371	0,711	78—130
40 „ „ + 60 „	[illegible]	1,371	0,711	76—136
20 „ „ + 80 „	20,8	1,378	[illegible]	[illegible]

Zur Bestimmung von Spiritus und Azeton in Amylazetat oder Verdünnungsflüssigkeiten wird eine 25prozentige Kochsalzlösung benützt, in der sich beide Körper lösen während Amylpräparate, Benzin, Essigäther als ölige Schicht abgeschieden werden. Beide Flüssigkeitsschichten werden im Scheidetrichter voneinander getrennt und die Kochsalzlösung in einem Rundkolben mit Kugelaufsatz (in dem sich ein Thermometer befindet) und absteigendem Kühler destilliert. Schon am Siedepunkt ist zu erkennen, ob neben Spiritus noch Azeton vorhanden ist, welches man qualitativ leicht durch die Nitroprussidnatriumreaktion nachweisen und durch sein spezifisches Gewicht identifizieren kann. Das Auftreten einer stets violetten Färbung ist hier Bedingung, da eine schwache Reaktion fast immer auftreten wird, weil zur Herstellung von Zelluloid- und Zaponlacken nicht selten azetonhaltiger, denaturierter Spiritus verwendet wird.

Dr. H. Wolff beschreibt die quantitative Trennung der flüssigen Bestandteile von Zaponlacken in dem oben erwähnten Artikel ungefähr in folgender Weise:

Durch den Lackrückstand wird Wasserdampf geleitet, wodurch Lösungsmittel und Trockengehalt getrennt werden. Das Destillat wird mit so viel Kochsalz behandelt, daß die wässrige Schicht 20 pCt. Chlornatrium enthält. Verdünnungsflüssigkeiten werden ohne weiteres „ausgesalzen". Nach Trennung der beiden Schichten voneinander im Scheidetrichter wird aus der wässrigen Alkohol und Azeton durch Destillation voneinander geschieden. Bei Gegenwart von Amylalkohol wird die ölige Schicht zunächst mit Chlorkalzium entwässert und die überstehende Flüssigkeit destilliert. Was unter 80° C. übergeht, ist entweder Benzin oder Essigäther; letzterer ist leicht am charakteristischen Geruch erkennbar. Eine Trennung in verschiedenen Fraktionen wird beim Nichtvorhandensein von Aether nicht vorgenommen, sondern das Ganze glatt übergetrieben. Ein niedriges spez. Gewicht läßt auf Benzin schließen. Alle Anteile bis auf letzteren gehen beim Schütteln mit Schwefelsäure (63 bis 64° Bé) in Lösung. Durch Titration mit $^n/_2$ Kalilauge wird in einem Teil der öligen Schicht festgestellt, ob neben Amylazetat auch Amylalkohol vorhanden ist. Bei Gegenwart von Essigäther wird die bis 80° C. übergehende Fraktion getrennt aufgefangen und für sich untersucht.

Soll konstatiert werden, ob der in Schwefelsäure lösliche Teil nur Amylazetat enthält, so muß eine Verseifung des Gesamtdestillats vorgenommen werden. Liegt der errechnete Wert zwischen 400 und 450, so ist sicher auf Amylazetat zu schließen, während man auf das Vorhandensein von Amylalkohol schließen kann, wenn dieser Wert unter 400 liegt. Bei ganz genauen quantitativen Bestimmungen wird Veresterung des Gesamtdestillats mit Essigsäureanhydrid in folgender Weise vorgeschlagen:

1—3 g Gesamtdestillat werden mit 5—9 ccm Essigsäureanhydrid gemischt und 2—3 g entwässerten und frisch geschmolzenen Natriumazetat zugefügt. Man erhitzt am Rückflußkühler $^1/_2$—$^1/_2$ Stunde, verdünnt mit 100—200 ccm Wasser und kocht etwa $^1/_4$ Stunde lang (ebenfalls am Rückflußkühler). Nach völligem Erkalten gibt man einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und tropfenweise Natronlauge (ca. $\frac{1}{2}$ normal) bis zur Gelbfärbung (oder ganz schwach rosa). Dann fügt man 25 ccm $\frac{1}{1}$ normal Alkali zu, kocht am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde und mißt $\frac{1}{1}$-Säure zurück, jedes ccm der $\frac{1}{1}$ n-Alkali, das bei der Verseifung verbraucht ist, entspricht 0,088 g Amylalkohol.

Bei Gegenwart von Essigäther wird man zweckmäßig die bis 80° übergehende Fraktion (I) für sich auffangen und sowohl diese wie den über 80° siedenden Anteil (Fraktion II) in gleicher Weise wie bei Abwesenheit von Essigäther das Gesamtdestillat untersuchen. Nach Bestimmung des Benzins in Fraktion I (der Gehalt möge b_1 Proz. sein) muß die Verseifungszahl des schwefelsäurelöslichen Anteils, wenn v_1 die Verseifungszahl dieser Fraktion ist,

$$V = \frac{100\, v_1}{100 - b_1}$$

etwa 600—650 sein; ist sie wesentlich geringer, so kann entweder Amylalkohol oder Amylazetat oder beide übergegangen sein, was man durch Esterifizierung feststellen kann, doch kommt dies bei sorgfältiger, d. h. langsamer Destillation kaum vor. Vielmehr findet sich etwa vorhandener Amylalkohol fast vollkommen in Fraktion II vor, wo er, wie vorher im Gesamtdestillat beschrieben, bestimmt werden kann.

Bei Abwesenheit von Benzin und Amylalkohol ist es bequemer, Fraktion I und II zu vereinen und durch Feststellung der Verseifungszahl den Gehalt an Estern zu bestimmen; wenn in diesem Falle die Verseifungszahl V ist, so ist der Gehalt an Essigäther $\frac{1}{2}$ (V—431).

Natürlich muß man hierbei, wie überhaupt bei diesen Bestimmungen berücksichtigen, daß es sich nicht um chemisch reine, sondern um technische Produkte handelt, die an sich aus einer Reihe homologer Verbindungen bestehen. Daher kann man bei einer Verseifungszahl von 450 noch nicht ohne weiteres auf einen Zusatz von Essigäther schließen.

Bei der Fraktionierung macht sich das Vorhandensein von Butterzureestern durch den bekannten typischen Geruch bemerkbar, die ebenfalls durch Verseifung und Abscheidung der Säure, ausäthern usw. genauer charakterisiert werden können. Ganz analog wird mit Estern der Ameisensäure verfahren, deren Gegenwart nach Freimachen der Säure man qualitativ mit Sublimatlösung nachweisen kann, aus denen unlösliches Kalomel ausgefällt wird.

Der Trockengehalt von Zaponlacken wird durch vorsichtiges Eindampfen einer abgewogenen Menge Flüssigkeit bis zur Gewichtskonstanz bestimmt, wobei jede Hautbildung durch Umrühren mit dem Glasstab vermieden werden muß, um ein völliges Verdampfen flüchtiger Bestandteile zu ermöglichen. Der Grad der Nitrierung der Wolle wird durch quantitative Untersuchung des Films festgestellt, der erhalten wird, wenn man den zu untersuchenden Lack auf eine mit Talkum abgeriebene Glasplatte ausgießt. Beim Betupfen eines Teils des Films mit konzentrierter Schwefelsäure würde beim Auftreten von Essigsäuregeruch der Schluß zu ziehen sein, daß Azetylzellulose vorliegt.

Die Mutterssubstanz des Trockengehalts der Zaponlacke ist entweder Kollodiumwolle oder Zelluloid. Im folgenden sollen einige qualitative Reaktionen sowie quantitative Bestimmungsmethoden dieser beiden Substanzen kurz angeführt werden.

So leicht wie sich Zelluloid durch seinen Kampfergeruch als solches leicht verrät, so schwer ist seine genaue quantitative Bestimmung. Durch Einführung der in neuerer Zeit vielfach verwendeten Zelluloidersatzmittel ist diese Schwierigkeit nicht geringer geworden. Da Kampfer mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so läßt sich darauf eine natürlich sehr rohe, gewichtsmäßige Bestimmung ausführen, indem Zelluloid bis zum Verschwinden des Kampfergeruchs mit kochendem Wasser behandelt wird.

Durch Verseifen des mit Wasser ausgekochten Zelluloids gehen die event. darin enthaltenen Fette oder Öle in lösliche Verbindungen über, aus denen die Fettsäuren auf gewöhnlichem, analytischem Wege nachgewiesen werden. Tritt beim Kochen mit Lauge Phenolgeruch auf, so wird beim späteren Ansäuern event. Phosphorsäure nachweisbar sein, wodurch auf Zelluloidersatz zu schließen ist. Wird Zelluloid in einem Rundkolben mit Lauge einige Zeit erhitzt, so setzen sich an dem langen Halse des Kochgefäßes nach einiger Zeit Kristalle von Kampfer ab, auf welche Weise man diesen äußerlich sichtbar nachweisen kann.

Nach Fr. Böckmann wird Zelluloid mit Aether am Rückflußkühler erhitzt, wobei Kampfer quantitativ in Lösung geht. Die zurückbleibende Nitrozellulose wird abfiltriert, auf einem vorher bei 100° C getrockneten Filter gesammelt und mehrfach mit heißem Holzgeist übergossen, der auf die letzten Anteile von Kampfer lösend wirkt. Hudow reduziert nitrierte Baumwolle durch alkoholische Natriumsulfhydratlösung, die dadurch erhaltene Zellulose wird mit wässerigem Spiritus sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

Nitrozellulose wird nach einer andern Angabe mit konzentrierter Eisenchlorürlösung und Salzsäure auf 100° C erhitzt, wobei das sich bildende Stickoxyd entweicht, während Eisenoxydhydrat sich in der Salzsäure auflöst. Die denitrierte Wolle wird gut gewaschen, vorsichtig getrocknet und gewogen. Nach Wolterbeem wird das freiwerdende Stickoxyd in einer graduierten Glasröhre gemessen, aus dessen Menge ein Schluß auf den Nitrierungsgrad der vorliegenden Kollodiumwolle gezogen werden kann. Eine abgewogene Menge trockener Nitrowolle wird mit konzentrierter Schwefelsäure in einer mit Quecksilber gefüllten, kalibrierten Glasröhre bis zur völligen Lösung gut durchgeschüttelt, wobei das freiwerdende Stickstoffdioxyd von dem Quecksilber zu Stickstoffoxyd reduziert wird.

Sind den Zapon- und Zelluloidlacken bei der Fabrikation Harze beigemischt, so wird dadurch der Gang der Analyse bedeutend erschwert. Die Trennung dieser Zusätze voneinander und von der nitrierten Wolle erfordert besondere Uebung und setzt große Spezialpraxis voraus.

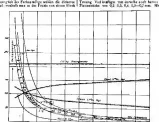
Das Färben des Rohzelluloids.

Von Oberingenieur Zugmo Stich in Berlin. (Schluß.)

Das richtige Treffen der gewünschten Farbe ist bereits bei einfarbigen Platten ziemlich schwierig und erfordert eine längere Uebung. Wesentlich umständlicher jedoch gestaltet sich die Herstellung von Mustern, die mehrere ineinanderlaufende Farben aufweisen und ebenfalls in dünnen und dicken Stärken vollkommen gleich erscheinen sollen. Ein Beispiel hierfür bietet das Schildpattmuster, dessen Rezept an erster Stelle genannt worden ist. Es handelt sich hier um ein transparentes Schildpatt, welches in Stärken von 2—8 mm hergestellt wird. Es wird hierbei also nicht nur die Farbenmenge pro kg veränderlich sein, sondern es muß auch das Verhältnis der ungefärbten und der gefärbten Zelluloidmasse variieren. Auch in diesem Falle ist eine bestimmte Gesetzmäßigkeit gültig. Ist a das Gewicht der ungefärbten Masse und b das Gewicht der braunen, d das Gewicht der Plattendicke und c die dem Muster angehörige Konstante, so ist $\frac{c}{b} = d$. n oder $\frac{a}{b\ d} = z$. Hat man also die Konstante für eine Plattenstärke des einen herzustellenden Musters festgelegt, so kann man für eine zweite gegebene Plattenstärke und die dafür gegebene blonde ungefärbte Masse das Gewicht der braunen Masse aus der Formel errechnen. Es erleichtert diese Formel dann die Aufstellung der Farbenrezepte für die einzelnen Plattenstärken. Der Neuling auf diesem Gebiete wird entschieden gut tun, die errechneten Resultate durch Anfertigung kleiner Probeblöcke zu kontrollieren, ehe er dazu übergeht, die großen Blöcke direkt nach seinem ausgerechneten Rezepten herzustellen. Außerdem ist es auch prinzipiell als vorteilhaft, die errechneten Zahlen graphisch aufzutragen und dadurch ihre Stetigkeit zu kontrollieren. Ein derartiges graphisches Rezept ist in der nachstehenden Abbildung dargestellt. (S. 326.)

Das Rezept gehört zu einem Schildpattmuster, welches vielfach in Deutschland und hauptsächlich in Rußland als Kammaterial verarbeitet wird, und zwar in den Stärken von 1—4 mm. Die Stärken von 4—10 mm verwendet man dagegen mehr zu Bijouteriewaren, wie z. B. Lorgnettenstielen usw. Die in den Handel kommenden Schildpatttafeln dieses Musters besitzen eine Größe von 70×140 cm. Das Gewicht der zu einem Block gehörigen Zelluloidmasse beträgt, wie es aus dem graphischen Rezept ersichtlich ist, 210 kg und setzt sich zusammen aus ungefärbtem blondem Zelluloid und gefärbtem braunem Zelluloid. Die Zusammensetzung besteht nun nicht für alle Plattenstärken aus gleichen Teilen, wie es ohne weiteres aus den Kurven, welche mit blond und braun bezeichnet sind, zu ersehen ist. Bei einer Plattenstärke von 1 mm sind im Block 105 kg blonde und 105 kg braune Zelluloidmassen enthalten. Bereits bei einer Plattenstärke von 1,1 mm hat sich dieses Verhältnis ver-

ändert. Diese Veränderung geschieht bei einer Plattenstärke von 0,5—4 mm schneller wie von 4 mm aufwärts. Auch sieht man aus den Farbenkurven, daß sie bei geringeren Plattenstärken schneller ansteigen; z. B. beträgt die Farbenmenge für die in dem Block enthaltenen Farben Chrysoidin und S. Viol. bei 1 mm Stärke 170 g und steigt bei 0,8 mm, also bei einer Stärkeverminderung von 0,2 mm auf 230 g. Die Differenz beträgt somit 60 g, während die Differenz bei einer Stärkeverminderung von 0,2 mm 48 g beträgt, denn für 1/2 mm Plattenstärke ist die Farbenmenge zirka 122 g. Wesentlich geringere Unterschiede zeigt sich der Farbenmenge wegen die dickeren Platten auf, weshalb man in der Praxis von einem Block schnelle Ansteigen der Farbenkurve für die dünneren Platten zeigt man auch, daß das Treffen der gewünschten Farbe bei ihnen schwieriger wird wie bei dicken Platten. Man ist demnach in der Praxis gezwungen, mit der Farbendosierung für Platten von etwa 1,5 mm abwärts recht genau zu sein. Von einem Block für Platten von 1 mm kann man zwar 0,9 mm und 1,1 mm starke Platten schneiden, welche einigermaßen den gleichen Farbton wie die 1 mm Platten besitzen. Vergleicht man dann aber die 0,9 mm Platten mit der 1,1 mm Platten, so zeigt sich bereits ein recht erheblicher Unterschied in der Tönung. Viel kräftiger tritt derselbe noch hervor in der Plattenstärke von 0,2, 0,3, 0,4, 0,5—0,7 mm. Hier muß



Graphisches Rezept. (Zu S. 335.)

für 5 mm Plattenstärke auch Platten von 6—7 mm schneiden kann, ohne sehr stark fürs Auge fallende Farbendifferenzen zwischen denselben befürchten zu müssen. Die mit Zahlen bezeichnete Kurve ergibt sich aus der Formel $y = \frac{1}{x}$, welche für das Färben des Zelluloids gültig wäre, wenn dieses keinerlei Eigenfärbung hätte, also glasklar ausfiele. Die „spezifische Farbenkurve" dagegen ergibt sich aus der Formel: $y = f\left(\frac{1}{x} + \frac{0,1}{x^{1,8}}\right)$.
Wie man sieht, steigt diese Kurve viel schneller an als die erstere, z. B. beträgt der Unterschied bei der Plattenstärke von 1 mm bereits 40 g, denn die Ordinate für 1 mm Platten schneidet die erste Kurve bei 110 g, die zweite bei 150 g. Die Kurven für die Farben selbst, von denen im Block Van Dyk, Chrysoidin, S. Violett, Kienruß und Violett 4 R enthalten sind, steigen etwas steiler an wie die spezifische Farbenkurve, denn sie geben direkt die gesamte Farbenmenge an, welche im Block für die jeweilige Plattenstärke enthalten ist. Da die Farbenmenge von dem Steigen der Kurve für binum ebenfalls abhängt, so vergrößert sie sich bei den dünneren Platten verhältnismäßig schneller als bei den dickeren Platten. Das man für jede Stärke ein besonderes Rezept ausrechnen muß, was vermittels der spezifischen Farbenkurve nicht schwierig ist. Es ist diese somit ein wesentliches und wichtiges Hilfsmittel für den Zelluloidtechniker zur Herstellung seiner Rezepte.

Die Herstellung eines gewünschten Farbtons überhaupt erleichtert man sich dadurch, daß man die betreffende Farbe in einer bestimmten Konzentration löst und sie in ein keilförmiges Glasgefäß bringt. Die Farbe erscheint dann von der Spitze des Keiles an je nach der Dicke der Flüssigkeitsschicht immer dunkler. Man kann an einer angebrachten Skala dann direkt den für das Zelluloid notwendigen Farbenzusatz ablesen. Selbstverständlich gibt diese Methode nicht die direkte Farbenmenge an, welche zum Färben des Zelluloids notwendig ist, sondern nur eine Verhältniszahl. Man benutzt diese Zahl zum Feststellen der Anfangsfarbenmengen für einen kleinen Probeblock, dessen Färbung man während des Walzens korrigiert. Beim Walzen gibt man die Farben mittels eines Ringmeßglases allmählich zu und schneidet von Zeit zu Zeit ein Stückchen Zelluloid von der Walzenmasse ab, um es mit dem jeweiligen Muster zu vergleichen; allerdings darf man dabei nicht den Fehler

machen, daß man ein dickeres Probestück mit einem dünneren Muster oder umgekehrt vergleicht. Erscheint die Färbung des Zelluloids noch zu hell, so gibt man mehr Farbe zu, ist sie bereits zu dunkel geworden, so schneidet man später von dem fertigen Probestück Platten verschiedener Stärken ab und sucht sich diejenige aus, welche genau dieselbe Tönung hat wie das Muster. Da man nun das Verhältnis der Farbmenge zur Zelluloidmasse genau festgelegt hat, ist es nunmehr leicht, aus der geschnittenen Platte die Menge des Farbenzusatzes für die anderen Plattenstärken zu errechnen. Erwähnt sei hierbei noch, daß getrocknetes Zelluloid in der Farbtönung etwas heller aussieht als frisch vom Block oder von der Walze geschnittenes.

Wie bereits früher bemerkt worden ist, werden Mineralfarben dem Zelluloid in Pulverform beigemengt, nachdem man sie, mit Alkohol angefeuchtet, in der Reibschale oder in der Farbenmühle verrieben hat. Das Auftragen des Farbenbreis auf das Zelluloid geschieht mittels eines Spatels, welcher aus sorgfältig geglättetem Hartholz hergestellt ist. Vorteilhafter, jedoch viel teurer ist die Verwendung von Spateln aus Horn. Die organischen Farben, welche vielmals zum Färben von Zelluloid verwendet werden als Mineralfarben, werden dem Zelluloid in gelöster Form beigegeben, wobei man sich gewisse Lösungen in größerer Menge herstellt, welche im Vorratsraum des Laboratoriums aufbewahrt werden. Nachstehend sei eine Anzahl derartiger Farblösungen für organische Farbstoffe angegeben:

Chrysoidinlösung
- 100 g Chrysoidin mit 1000 g denat. Alkohol,
- 120 „ „ „ 800 „ „ „ und 200 g destill. Wasser oder mit 1000 g Kampferspiritus.

Blaue Lösung
- 100 g Spritblau B mit 2000 g denat. Alkohol oder 2000 g Kampferspiritus,
- 100 g Viktoriablau B konzent. mit 1500 g denat. Alkohol oder 1500 g Kampferspiritus,
- 10 g Lyoner Blau mit 1600 g denat. Alkohol und 400 g destill. Wasser.

Violette Lösung
- 100 g Methylviolett B konzent. mit 1800 g denat. Alkohol und 200 g destill. Wasser,
- 50 g Methylviolett K B Nr. 0 mit 1000 g Kampferspiritus.

Rosa Lösung
- 40 g Rose bengale mit 1000 g denat. Alkohol oder 1000 g Kampferspiritus,
- Rose P 50 g mit 1000 g denat. Alkohol oder 1000 g Kampferspiritus,
- Cyanosin 80 g mit 1000 g denat. Alkohol und 100 g destill. Wasser oder mit 1000 g Kampferspiritus.

Rot
- 100 g Neufuchsin mit 1800 g denat. Alkohol und 200 g destill. Wasser,
- 50 g Rubinrot mit 1600 g denat. Alkohol und 400 g destill. Wasser.

Grüne Lösung
- 100 g Brillantgrün extra mit 1000 g Kampferspiritus,
- 100 g Kristallgrün mit 2000 g Kampferspiritus.

Braun 100 g Bismarckbraun mit 950 g denat. Alkohol oder 1500 g Kampferspiritus und 100 g destill. Wasser.

Orange 83 g Chrysoidin, 30 g Orange und 12 g Braun mit 1250 g denat. Alkohol oder 2000 g Kampferspiritus und 100 g destill. Wasser.

Die vorstehenden Farblösungen werden hauptsächlich zum Färben sehr transparenter Zelluloidsorten benutzt, für welche nur wenig Farbzusatz gebraucht wird und wo das Abwiegen der einzelnen Farben, welche zuweilen nur in Mengen von einigen Hundertstel Gramm notwendig sind, für die weniger ausgebildeten Laboratoriumsarbeiter zu schwierig ist. Die Lösungen selbst werden nach den Farbenbestandteilen — meistens in noch wenig verdünntem Zustande — in Porzellanschalen transportiert, während die abgewogenen Farben in Pulverform den betreffenden Saalmeistern in geschlossenen Kuverts, welche mit der Kommissionsnummer versehen sind, übergeben werden. Nur in den Sälen, in welchen Zelluloid für weiße Wäsche oder schwarzes Zelluloid fabriziert wird, wiegt sich der Saalmeister seine Farbe selbst ab, da es sich hier um weit größere und daher leichter zu verwiegende Mengen handelt.

Als Aufbewahrungsort für alle Farben dient das Farbenlager, welches am besten in einem kühlen und trockenen Kellerraum angelegt wird, der jedoch eine genügende Helligkeit — Tageslicht — besitzen soll. Größere Mengen Farben werden in Fässern, geringere Mengen in Blechbüchsen aufbewahrt, die Lösungen dagegen in Glasflaschen. Zur schnelleren Orientierung streicht man die Regale für die einander ähnlichen Farben in ihrer Grundfarbe an. Ein rotes Regal enthält alle Farben von dunkelrot bis hellrosa, ein grünes Regal diejenigen von dunkelgrün bis hellgrün usw. Man erspart sich dadurch längeres unnötiges Herumsuchen. Die Büchsen sind in deutlicher und großer Schrift zu etikettieren, so daß eine Verwechslung, welche sonst sehr leicht möglich wäre, vermieden wird. Auf den Flaschen, welche die Lösungen enthalten, ist dann noch die Konzentration der Lösung anzugeben. In ähnlicher Ordnung müssen sich die Handwerkszeuge des Laboratoriums, die Reibschalen, Mörser, kleinen Farbmühlen, Wagen usw. befinden. Nur durch eine streng durchgeführte Ordnung werden öftere und manchmal recht empfindliche Fehler beim Abwiegen der Farben vermieden werden.

Als Wagen werden kleine gleicharmige Handwagen, sogenannte Apothekerwagen, verwendet.

Die Laboratoriumsarbeiter erlangen bald eine bemerkenswerte Geschicklichkeit im Gebrauche derselben, besonders die manchmal verwendeten Arbeiterinnen. Viel schwieriger ist es, dieselben zur bewußten und peinlichsten Genauigkeit zu erziehen, jedoch trifft man bei längerer und sorgfältiger Auswahl immer einige, die auch den streng aufrecht zu haltenden Ansprüchen in dieser Hinsicht genügen. Einen gewissen Ansporn bietet die Gewährung von Prämien, welche bei der Löhnung zur Auszahlung kommen, wenn während der Lohnperiode kein Fehler gemacht worden ist. Nur muß der Laboratoriumsvorsteher darauf achten, daß von seiten der Farbenmeister keine Parteilichkeit getrieben wird.

Bezüglich der Konstruktion der Farbenmühlen sei das Folgende bemerkt. Man hat im Laboratorium selbst meistens kleinere Mühlen, welche mit der Hand bedient werden. In den Fabrikationssälen dagegen maschinell betriebene Mühlen. Die konischen Mahlschärfen bestehen aus gehärtetem Stahl oder aus Hartguß und können auf einen beliebigen Feinheitsgrad eingestellt werden. Je feiner die Farbe in der Mühle zerrieben wird, desto besser verteilt sie sich im Zelluloid. Farbkörner dürfen in keinem Falle die Mühle unzerrieben passieren. Das Mahlen geschieht auf nassem Wege, das heißt unter Zusatz von Spiritus, seltener unter Zusatz von warmem Wasser. Der aus der Mühle tretende Farbenbrei wird in Porzellanschalen aufgefangen und nach Bedarf verdünnt. Eine gute und genügende Kontrolle auf genügende Feinheit der gemahlenen Farbe gibt das Reiben derselben zwischen den Fingerspitzen. Will man genauer sein, so verdünnt man ein geringeres Quantum des Breies in einem großen Reagenzglase bis zu einem bestimmten Grade. Ist die Farbe noch zu grob gemahlen, so wird sich schnell ein Bodensatz bilden, bei genügender Feinheit dagegen dauert es eine gewisse Zeit, bis die Entfärbung stattfindet. Das gilt hauptsächlich für die anorganischen Farbstoffe, welche sich nicht in Spiritus oder

Wasser lösen, wie z. B. Vulkanschwarz. Doch auch die schwerer löslichen organischen Farbstoffe, besonders diejenigen, welche sich in Krystallform befinden, müssen zerrieben oder gemahlen werden, weil sie sich in grobkörniger Form zu langsam lösen. Kommen denn mehrere derartige Farbhäufchen in das Zelluloid, so wird gewöhnlich der ganze Block entwertet, weil sie sich nachträglich in demselben lösen und dadurch große Farbenflecke verursachen, während die nichtlöslichen Farben sich eben nur als dunkle Pünktchen bemerkbar machen. In trockenem Zustand werden nur metallische Farben, insbesondere das für die Herstellung der weißen Wäsche in großen Mengen gebrauchte Zinkweiß, gemahlen. Für dieses hat man eine Mühle spezieller Bauart, welche das Material fein pulverisiert. Die Mühle ist in einem besonderen Raum aufgestellt und verlangt eine gewisse Vorsicht bei ihrer Bedienung. Der entstehende Metallstaub greift die Lunge der bedienenden Arbeiter stark an. Es ist also notwendig, daß alle in Frage kommenden Teile der Mühle gut dicht sind und der Staub aus dem Raume abgesaugt wird. Auch muß dafür gesorgt werden, daß das Einschütten des Mahlgutes ohne große Staubentwicklung stattfinden kann. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln ist es angebracht, mit den Arbeitern der Mühle alle drei Monate zu wechseln, um die Gesundheit derselben zu schonen. Auch sonst sind die Arbeiter, welche mit Farben hantieren, zu einer gewissen Vorsicht zu ermahnen, da viele derselben, in offene Wunden oder Kratzstellen der Haut gebracht, Veranlassung zu leichteren und schwereren Blutvergiftungen geben können.

Zum Schlusse seien an dieser Stelle noch einige Zelluloidlacke und Lösungen erwähnt, deren Herstellung die folgende ist und die in gefärbtem und ungefärbtem Zustand für verschiedene Zwecke gebraucht werden.

Mattlack: 100 g Zelluloid, 2000 g Schwefeläther, 700 g Terpentinessenz, 2000 g Alkohol.

Zelluloidlacke: 100 g Zelloidin, 300 g Amylazetat, 300 g Azeton, 300 g Aether

oder: 100 g Zelloidin, 300 g Amylazetat, 300 g Azeton, 300 g Aether, 50 g Kampfer.

Gefärbte Lacke: 150 g Azeton, 30 g Kollodium, 10 g Kampfer, 10 g Anilinfarbstoffe (in verschieden konzentrierter Lösung).

Undurchsichtiger Lack: 100 g Zelluloid, 400 g Essigäther, 600 g Methylalkohol.

Verfahren zur Herstellung von Kunstkorkmassen.

Tabellarische Zusammenstellung von Dr. Oscar Kausch-Berlin.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Gustav Hagemann in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 66 240 (3. II. 92.)	Zerkleinerter Kork wird mit einer Lösung von nitrierter Zellulose getränkt und in Formen einem Druck ausgesetzt, bis das Lösungsmittel verdunstet ist = Korkzelluloid-Masse (Suberit).
John Thomas Smith in New York	D. R.-Patent Nr. 70 160 (11. X. 92.), amerik. Patent Nr. 484 345	Korkabfälle werden unter Erhitzen zusammengepreßt = Korkmasse.
Philip Henry Hoffman in Gardiner (St. Maine V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 77 633 (16. I. 94.)	Vegetabilisches Fasermaterial (Holzfasern) werden unter Zutritt von Wasserdampf zu einer teigigen Masse gekocht, in Formen gepreßt, getrocknet und eventuell nach Trocknung mit Paraffin und Guttapercha gebacken = Korkähnliche Platten.
Gustav Hagemann in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 80 437 (29. V. 94.) Zusatz z. Patent Nr. 66 240	Geringe Mengen von Fasern oder Haaren oder mineralische Stoffe werden dem Suberit während seiner Herstellung einverleibt = Korkähnliche Masse.
Nafzger & Bus in Hillesheim a. d. Wöls	D. R.-Patent Nr. 123 283 (29. IX. 1900)	Man umgibt eine poröse Masse aus locker verbundenen Korkkleie mit einer luft- und wasserdichten Hülle oder Deckschicht aus Leinen, und innig durch Bindemittel verbundenen Korkteilchen entweder vollständig oder nur an den Stellen, welche sonst freie Gefüge bilden würden. Dann preßt man das Ganze = Korkteilermasse.
Jean Funck in Charlottenburg	D. R. Patent Nr. 157 780 (28. I. 03.)	Man läßt auf Kupfer, Nickel oder deren Oxyde Azetylen in der Wärme unter Druck einwirken = Korkersatz.
Dr. Bronislaus Hanusky in Petersburg	D. R.-Patent Nr. 203 071 (9. X. 07.), amerik. Patent Nr. 925 104	Kautschuk, Glyzerin, Mineralöl, Vinter, Schmermaterialien auf eventuell eine schwache Säure werden gemischt und nach dem Hinzusetzen in Formen getrocknet = Kunstkork.
Dr. Karl Lane-Ballner in Berlin	D. R.-Patent Nr. 206 223 (29. XI. 07.), dänisches Patent Nr. 41 106	Zelluloid und Sohlenkautschuk werden mit Korkpulver vermischt = Korkmasse.
Dr. Carl Grünzweig in Ludwigshafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 11 076/1891	Stückchen von Kork, Moos, Holz u. dgl. werden mit einer Emulsion von Ton, Kalk, Gips, Magnesia, Kieselgur u. dgl. in Tonerde, Mineralöl, Harz, Wasser oder Harzseife gemischt, in Blockform gebracht und bei 100° C nicht übersteigender Temperatur getrocknet = Korkmasse.
Carl Eduard Meyer in Bremen	Brit. Patent Nr. 18 459/1892	Man imprägniert zerkleinerten Kork mit Kasein o. dgl. oder mit einer Lösung von Harz, Leim oder Kautschuk, preßt und erhitzt das Gemisch = Korkmasse.
Roman Romans y Bonaventura Bonill in Barcelona	Brit. Patent Nr. 21 614/1892	Korkmehl, Eiweiß oder Blut und Kalk oder Zement oder Gelatine und Eichenmehl werden gemischt und geformt = Korkmasse.
Eugen Herrmann, Paris	Britisches Patent Nr. 6478/1895	Man mischt gepulverten Naturkork mit Kollodium oder Amylzellulose oder einer Azetonzelluloidlösung und gibt ev. zu der Mischung Leinöl oder ein anderes Öl und Trocknet. Die Masse wird geformt, getrocknet und gepreßt = Korkmasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Maxime Hacquet Paris	Brit. Patent Nr. 1487/1896 amerik. Patent Nr. 597 283	Zerkleinerter Kork wird mit einer Gelatine-Glyzerin-Tanninlösung und Kaliumdichromat gemischt und ev. Kalk und Harz zugesetzt = Korkmasse
Gustav Hagemann und Dr. Otto Zimmermann in Ludwigshafen am Rhein	Brit. Patent Nr. 13138/1897	Kork wird mit Paraffin, Stearin usw. o. dgl. imprägniert
François Louis Lode LeFrançois Bosc-le-Hard (Frankr.)	Brit. Patent Nr. 23847/1898	Holz wird mit einem Oxydationsmittel behandelt und dann mit Luft behandelt = Kunstkorke.
Samuel Porde Bradley G. und W. R. Whitley in London	Brit. Patent Nr. 112/1900	Korkabfälle werden mit Kasein (Kalk und Wasser) gemischt und gepreßt sowie erhitzt = Korkmasse.
Albert Hansche in Celle (Hannover)	Brit. Patent Nr. 4165/1900	Kork-, Muschelmehl u. Ton werden in Wasser gebracht, geformt und erwärmt = Korkmasse
Christian Nafzger in Bilwärder	Brit. Patent Nr. 20044/1900	Korkteilchen und ein Bindemittel werden auf Isoliermaterial verarbeitet.
Jörgen G. Maardt in Kopenhagen	Brit. Patent Nr. 5118/1903	Korkmehl, Korkabfälle, Braunkohlenstaub o. dgl. werden mit Wasserglas imprägniert, die Masse geformt und in einer Chlorcalciumlösung gekocht = Isoliermasse.
Philip Frederick Lenhart in Manhattan (New-York)	Brit. Patent Nr. 20371/1904, amerik. Patent Nr. 780 946	Soda, Leim, Wasser und Kork, oder Chinaclay, Soda, Leim, Wasser und Kork oder Kalziumkarbonat, Glyzerin, Leim, Wasser und Kork werden gemischt = Korkmasse
Henry Bishop in London (Fletcher H. Brooks in Baltimore)	Brit. Patent Nr. 21111/1904 Amerik. Patent Nr. 771 641	Gelatinöses Bindemittel (Kautschuk und Sodasalz) werden mit gepulvertem Kork, Binde- oder Holzdraht gemischt, erhitzt und geformt = Korkersatz
Francisco Molas y Codda in Cabella (Spanien)	Brit. Patent Nr. 248/1908	Gemahlener Kork wird in Leimlösung gebracht, getrocknet, gepreßt und erhitzt = Korkmasse
Harvey Coale in Baltimore / José Sarasa in Barcelona	Brit. Patent Nr. 11431/1908, amerik. Patent Nr. 845 261, öster. Patent Nr. 39 339, schweiz. Patent Nr. 37 869	Zerkleinerter Kork und flüssiges Eiweiß erhitzt = Kunstkork.
Aktien-Gesellschaft für patentierte Korksteinfabrikation und Korksteinbauten, vormals Kleiner & Bokmayer in Wien	Brit. Patent Nr. 19416/1912	Man läßt Kork bei der geringsten Temperatur, bei der es tätig ist, in Formen einfließen, die mit zerkleinertem Kork angefüllt sind und gelochte Wände haben = Isolierkorkmassen
Samuel W. Harvey in Dubuque (Iowa)	Amerik. Patent Nr. 641 172	Kork wird der Einwirkung einer aus Gelatine, Wasser und Ammoniumbichromat bestehenden Lösung ausgesetzt und dann getrocknet = Korkmasse als Fußbodenmaterial.
Arthur Blumann in La Varenne	Amerik. Patent Nr. 659 808	Gepulverter Kork wird mit einer Kolloidiumlösung gemischt, gepreßt, getrocknet, mit einer Nitrozelluloselösung behandelt und schließlich mit einem fetten Mineralöl getränkt = Korkmasse.
Edward P. Smith in Chattanooga (Tennessee)	Amerik. Patent Nr. 726 997	Eine Holzmasse wird zerkleinert und dann mit Gelatine, Glyzerin und schließlich mit einem Koagulationsmittel behandelt = Korkmasse
Frederick H. Bauganiakl in Pittsburg (Pennsylvanien)	Amerik. Patent Nr. 778 021	Kork oder Korkholz werden zwecks Austreibung flüchtiger Stoffe erhitzt, dann mit Pech oder Teer gekocht und mit gemahlenem Ton, Feldspat, Harz und Eisenoxyd in der Hitze vereinigt = Isoliermaterial
John J. C. Smith u. Michael Smith in Passaic (New-Jersey)	Amerik. Patent Nr. 822 573	Gebrannter Kork wird mit Leim, Glyzerin, Melasse zu einer homogenen Masse verarbeitet und dann unlöslich gemacht.
Eugene A. Merritt in Grand Rapids (Michigan)	Amerik. Patent Nr. 1003 772	Trockener gebrannter Kork wird mit trockenem gepulvertem Asphalt gemischt = Isoliermaterial.
Philip Frederick Lenhart in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 1003 172	Gemahlener Kork, Gummi arabicum bzw. Gelatine, Zucker, Leim und Glyzerin werden gemischt = Korkersatz.
Oskar Flade in Mödling b. Wien	Österr. Patent Nr. 57 193	Korksteinplatten werden mit einem Brei von Kork-staub, der mit einer mit Zusätzen versetzten wässerigen Schellacklösung angerührt wurde, bestrichen und mit einer solchen Lösung imprägniert und geschliffen.
Otto Herstmann & Co. in Köln a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 21 097 Brit. Patent Nr. 14 792/1900	Kälteschutzmittel aus einem Gemisch von Asphalt, Paraffinöl und Korkgrieß.
Gabenwaig & Hartmann G. m. b. H. in Ludwigshafen a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 45 985 (Zusatz z. Patent Nr. 44 273)	Korkklein wird durch Erhitzen auf 250—300° C unter Luftabschluß ausgedehnt und aus Destillationsprodukten befreit, geformt und in der Hitze gepreßt.
Cook Asphalt Limited	Franz. Patent Nr. 370 753	Gebrannter Klinker und Holzmehl o. dgl. werden auf 150—180° erhitzt, geformt und unter Druck gepreßt = Korkmasse.

Referate.

Willstätter und Zechmeister. Zur Kenntnis der Hydrolyse von Zellulose. I. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1913, S. 2401.

Bei der Verzuckerung bzw. Zellulose mit Schwefelsäure verbindet sich letztere mit den Polyosen zu Estersäuren, die erst durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Alkohol zerlegt und bzw. in der Hitze weiter verzuckert werden müssen. Die Ausbeute an Glukose beträgt 66 bis 85 Prozent der Theorie. Der Prozeß läßt sich optisch nicht verfolgen. Verfasser fanden, daß die Verzuckerung bei Zellulose leicht mit hochkonzentrierter Salzsäure erfolgt. Es werden 95 bis 96 Prozent der Theorie an Glukose erhalten. Hochkonzentrierte handelsübliche Salzsäure, welche höchstens 37,6 Prozent Chlorwasserstoffsäure enthält, verwandelt Filtrierpapier durch Zerfall der Fasern in einen Brei. Die Fasern werden teilweise gelöst. Bei einer Säure von etwa 41 Prozent Chlorwasserstoffsäure löst Baumwolle reichlich und in wenigen Sekunden auf. Diese Säure vermag auch dem Holze rasch die gesamte Zellulose zu entziehen. Die Zellulose läßt sich anfangs aus der Lösung vollständig wieder ausfällen, allmählich erfolgt Hydro-

Molekule NaOH annimmt. Die Zersetzung des Zellulose wird in eine 5prozentige Lösung von Benzoylchlorid in Benzol in einer Stöpselflasche unter Schütteln und Kühlen eingetragen. Nach 20 Stunden entsteht 7 pCt. ihr tribenzoat $[C_6H_7O_2(OC_6H_5CO)_3]$. Werden auf 1 Molekül Zellulose 4 Moleküle Natronlauge (40 pCt.) und 3 Moleküle Benzoylchlorid (4prozentige Lösung 20 Stunden) eingetragen ($C_6H_{10}O_5$ + 4 NaOH + $3 C_6H_5COCl$), so entstehen 22 pCt. Tribenzoat und 11 pCt. unveränderte Zellulose. Mit Viskose wurden bis zu 62,2 pCt. Tribenzoat erhalten. Durch Lösen mit Chloroform geht das Tetrabenzoat in Lösung. Aus dem Rückstand geht mit Kupferoxydammoniak die Zellulose in Lösung. Es bleibt Zellulosedibenzoat zurück. Die Formeln beziehen sich auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Zellulose.

Von B. hatte bereits Nitrobenzoesäure ester und gemischte Essigsäure-Benzoesäureester der Zellulose dargestellt. 5 g Zellulosedibenzoat wurden eingetragen in 50 ccm Acetylierungsgemisch, welches 25 ccm Essigsäureanhydrid + 25 ccm Eisessig + 3 Tropfen Schwefelsäure enthielt. Pirst.

Ost und Klein: Die Benzoylester der Zellulose. Zeitschrift für ang. Chemie 1913, S. 437.

Hennes und Abderhalden (Zeitschrift für ang. Chemie 1913, S. 137) erhielten auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ für Zellulose bezogen ein Monobenzoat. Verfasser suchten, bezogen auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ für Zellulose, ein Tribenzoat herzustellen, analog dem Triacetat und Trinitrat. Nachstehende Ausbeuten wären zu verwerten:

Ester	Ausbeute	Gehalt der Ester an Benzoesäure	Gehalt der Ester an Zellulose
		Prozent	
Monobenzoat	161	11,4	60,9
Dibenzoat	229	66,6	43,7
Tribenzoat	293	77,2	34,2

0,5 bis 1 g Zellulose werden in einer Stöpselflasche mit der bestimmten Menge Lauge übergossen, tüchtig durchgeknetet und nach ein bis zwei Stunden mit reinem Benzoylchlorid übergossen. Bei weiterem Durchkneten tritt alsbald eine mehr oder weniger heftige Reaktion unter starker Erwärmung ein, die nach ½ Stunde erreicht ist. Das unveränderte Benzoylchlorid wird durch Ausziehen nacheinander mit heißem Wasser, kaltem Alkohol, im Soxhlet mit Aether und wieder mit heißem Wasser entfernt. Die Zellulosebenzoate werden bei 120—125° C getrocknet und gewogen. Die besten Ausbeuten wurden erreicht mit 31,4prozentiger Natronlauge auf 1 Molekül Zellulose 24,6 Moleküle NaOH, und zwar 216 Prozent Ausbeute, und mit 31,4prozentiger Kalilauge auf 1 Molekül Zellulose 25 Moleküle KOH und zwar 211 Prozent Ausbeute. Bei beiden Versuchen dauerte auf 1 Molekül Alkali 3 Moleküle Benzoylchlorid.

Zur Untersuchung werden 0,2 g Benzoat in einem Wägegläschen von 100 ccm Inhalt bei 120—125° C getrocknet und gewogen, mit 25 ccm halbnormal alkoholischer Natronlauge übergossen und öfter umgeschüttelt. Nach 28 Stunden werden 25 ccm halbnormale Schwefelsäure zugesetzt, auf gewogenem Filter filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat zurücktitriert. Zur Kontrolle wird das angesäuerte Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Aethers die Benzoesäure gewogen. Die auf dem Filter zurückgebliebene Zellulose wird bei 120—125° C getrocknet und gewogen; sie ist nur wenig verändert.

Die Benzoate können durch Lösungsmittel zerlegt werden. 30 g Benzoat werden mit 750 ccm Lösungsmittel in einem Stöpselzylinder einige Tage auf der Maschine geschüttelt und durch Papierfilter abgesaugt. Anilin, Phenol lösen die Ester, die 59 Prozent Benzoesäuregehalt, Anilin solche mit 61—65 Prozent Benzoesäure, welche dem Dibenzoat mit 66 Prozent Benzoesäure nahekommen. Chloroform löst nur die höherbenzoylierten Ester mit 68—70 Prozent Benzoesäure, welche den Wert des Tribenzoats mit 77,2 Prozent Benzoesäure noch nicht erreichen. Bei den Kohlenwasserstoffen bildet das sehr große Zellulosemolekül durch allmähliche Veresterung seiner Hydroxyle eine sehr lange Reihe von Estern, deren Benzoesäuregehalt von 0—77 Prozent ansteigt. Durch wiederholtes Benzoylieren können die Benzoate mit niedrigem Benzoesäuregehalt durch Veresterung mit derselben Lauge höher benzoyliert werden. Die Ausbeute steigt bis auf 226 Prozent. Das in Chloroform lösliche Benzoat enthält 72,2 Prozent Benzoesäure.

Werden 5 g Verbandwatte in einer Stöpselflasche mit 4 Molekülen Pyridin auf 1 Molekül Zellulose und 14 ccm Nitrobenzol gemischt, dann 3,3—4 Moleküle Benzoylchlorid, mit weiteren 10 ccm Nitrobenzol verdünnt, zugefügt, so tritt beim Erwärmen auf 110—130° C allmählich Erweichen und Verflüssigung ein. Die noch weiter mit Nitrobenzol verdünnte Lösung wird filtriert, das Filtrat mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. Mit Überschüssigem Benzoylchlorid, in neuer Lösung, sind die Ester in Nitrobenzol und Chloroform völlig löslich. Mit dem neuen Pyridingemisch erhält man Tribenzoat. Die Ausbeuten 290 und 293 Prozent erreichen die berechnete (293 Prozent) und die Gehalte der gereinigten Ester an Benzoesäure mit 75,5 und 77,0 Prozent und an Zellulose mit 33,5 und 33,9 Prozent sind die des reinen Tribenzoats, welches 77,2 Prozent Benzoesäure und 34,2 Prozent Zellulose enthält.

Die Films aus Zellulosebenzoat sind wenig elastisch.

Mercerisierte Zellulose ist nicht reaktionsfähiger. Durch längere Einwirkung von Lauge erhaltene „alkalisierte Zellulose" gibt ein Benzoat, welches mehr Chloroformlösliche Anteile mit 70—71 Prozent Benzoesäuregehalt enthält. Mit neuem Pyridingemisch entsteht Tribenzoat.

Aus junger Viskose regenerierte Zellulose ist ziemlich reaktionsfähig. Die Benzoate geben elastische Films. Aus alter Viskose erhaltene Zellulose benzoyliert sich schlecht. Die Benzoate geben spröde Films. Mit neuem Pyridingemisch wird Tribenzoat erhalten. Das Gleiche gilt für Zellulose aus junger und alter Kupferoxydammoniaklösung. Hydrozellulose gibt etwas weniger Benzoat. Mit neuem Pyridingemisch entsteht ein in Chloroform völlig lösliches Tribenzoat mit 77,2 Benzoesäuregehalt. Wenn auch Zellulosedextrine sich nicht bis zum Tribenzoat verestern lassen, so kann dieses doch nicht aus den Verseifungsprodukten von Dextrinacetat mit neuem Pyridingemisch erhalten werden.

Chloroformlösungen von Zellulosebenzoaten drehen die Polarisationsebene nach rechts, während Azo . . . nach links drehen. Pirst.

O. Belcke: Die Gewinnung feiner Zellulose aus Erbsen- und Bohnenstroh. Chem. Zeitung 1913 S. 801.

In Gegenden, wo Bohnen- und Erbsenbau angebaut werden, hat die Verwertung des Erbsen- und Bohnenstrohs Bedeutung. Verf. hat durch Aufschließen unter Druck (bis 4 Atm.) mit Natronlauge (bis 7prozentig) eine brauchbare Zellulose erhalten. Zur Bleichung ist schweflige Säure, Chlor und am besten 1prozentige Kaliumpermanganatlösung geeignet. Die erhaltene Zellulose ist feinfaserig, weiß und zur Herstellung von Nitrozellulose, Viskose usw. brauchbar. Ausbeute 30—33 pCt. Pirst.

Prof. Dr. Heermann: Der „Säurefraß" bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe. (Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt, 1912 S. 43.)

Eine Firma hatte beobachtet, daß manche Partien Nitrokunstseide, die bei der Fertigstellung völlig neutral reagierten, nach dem Trocknen und Lagern stellenweise Flecke zeigten und in ihrer Festigkeit litten. Diese fleckigen Stellen hatten 0,65 pCt. freie Schwefelsäure und 1,73 pCt. Gesamtschwefelsäure. Die Faser enthält labile Schwefelsäureverbindungen, welche sich spalten und freie Schwefelsäure entstehen lassen. Verf. fand nun, daß sämtliche untersuchten Nitrokunstseiden, welche die Haltbarkeitsprobe bei 135—140° C aushielten, später nicht an Säurefraß litten. Die neutral reagierende (sauer wird mit dest. Wasser, die mit neutralem Reagens ausgewaschene) Kunstseide wird 1 Stunde im Trockenschrank auf 135—140° C erhitzt und dann auf freie Schwefelsäure und auf stattgefundene Schwärzung oder Bräunung untersucht. Zeigt sich freie Schwefelsäure nach der Erhitzung und schwärzt oder bräunt sich die Seide vollständig, so hat die Nitrokunstseide die Haltbarkeitsprobe nicht ausgehalten. Es kommt darauf an, die Unzersetzlichkeit (Stabilität) der Schwefelsäureester festzustellen und nicht die Gesamtmenge der Schwefelsäureester überhaupt. Labile Ester dürfen nicht in die Nitrokunstseide übergehen. Pirst.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. Nr. 261642 vom 24. XII. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei konjugierten Doppelbindungen. 1,3-Glykole der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C(OH) \cdot CHR \cdot CR(OH) \cdot CH < \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

(R = H oder Alkyl) werden mit wasserabspaltenden Mitteln derart erhitzt, daß die gebildeten Kohlenwasserstoffe möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Zweckmäßig verfährt man so, daß man das Glykol mit dem wasserabspaltenden Mittel destilliert. Es werden z. B. 1000 Teile Butan-1,3-diol (1,3-Butylenglykol) mit 10 Teilen Schwefelsäure von 20% im Oelbad auf 170—180° erwärmt; es tritt eine lebhafte Reaktion ein und es destillieren Wasser, Erythren, daneben auch andere Produkte über. Das Erythren wird aus dem so erhaltenen Gemenge nach den gewöhnlichen Methoden isoliert. Ausbeute etwa 10% der Theorie. S.

D. R.-P. Nr. 263917 vom 1. VI. 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopentenen und deren Derivaten. Es wurde gefunden, daß die Normalpentene durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, besonders bei Gegenwart von Katalysatoren, sich in isomere Olefine, insbesondere Trimethyläthylen, umwandeln lassen. Unter Isomerisierung der Umlagerung bilden sich nämlich aus den normalen Kohlenwasserstoffen solche mit verzweigten Kohlenstoffketten. Da die Pentene z. B. aus dem in den tiefsiedenden Fraktionen des Erdöls in großer Menge vorhandenen Normalpentan leicht zugänglich sind, so bietet das vorliegende Verfahren einen bequemen Weg zur Darstellung des technisch wichtigen Isoprens (Trimethyläthylen) dar. Statt der Normalpentene lassen sich auch Verbindungen, welche unter den in Betracht kommenden Verhältnissen in diese übergehen, wie z. B. Halogenamylverbindungen, Amylalkohole u. dgl. verwenden. Beispiel: 1061 Gewichtsteile Monochlornormalpentan, dargestellt durch Chlorieren einer Gasolinfraktion vom Siedepunkt 30—38°, werden bei 385—400° über 3000 Gewichtsteile gepulverten gebrannten Kalk ge-

leiter: die Dämpfe des entstandenen Isoprens werden ohne vorherige Kondensation über geglühtes und auf etwa 450° erhitztes Aluminiumoxyd geleitet. Erhitzertubenteile, besonders am Anfang, dürfen die Temperatur nicht ebenso erniedrigt werden. Das durch gute Kühlung gewonnene Produkt besitzt die Siedepunkt 34—38°. Man erhält etwa 650—700 Teile dieses Produktes, wovon etwa die Hälfte aus Trimethyläthylen besteht. Will man das Isopren in reiner Form darstellen, so dass man mit dem unterbrochen wässriger Säure [illegible] schüttelt, wobei das Trimethyläthylen in das bei 94—95° siedende Isoamylchlorid übergeführt wird und dieses von unverändertem Isopren und eventuell geringen Mengen von Isopropyläthylen durch Destillation trennen, welche entweder einzeln getrennt oder zusammen über geglühte Tonerde geleitet werden können. Durch Wiederabspalten der Salzsäure aus dem Chlorid erhält man ein bei 34—35° siedendes Isopren. S.

D. R.-P. 261 877 vom 14. IV. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe. Die Dämpfe von Paraffinen oder Monohalogenparaffinen (mit Ausnahme des Methans) werden mit Halogen im Dunkeln oder bei beschränkter Lichtwirkung gemischt und das Gemisch wird einem künstlich erzeugten, an chemisch wirksamen Strahlen reichen Licht ausgesetzt. Es wird z. B. in einem emaillierten Kessel Normalhexan auf dem Dampfbade zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe streichen durch eine aufrechtstehende Kolonne und gelangen in ein darüber befindliches Zwischengefäß, in welchem gleichzeitig Chlor eingeleitet wird und in welchem die Mischung der Komponenten erfolgt. Das Mischung, welche einen Ueberschuß an Hexandämpfen enthält, wird von unten in einen Kessel eingeleitet, in dessen Mitte eine Uviollampe angebracht ist. Dieses Reaktionsgefäß ist oben mit einem absteigenden Kühler verbunden. Hier verdichten sich das gebildete Chlorhexan und überschüssiges Hexan; sie werden mittels Siphon in den Destillationskessel zurückgeleitet, während die bei dem Prozeß entstehende Salzsäure fortgeführt wird. Das Kühlwasser der Kolonne wird so reguliert, daß nur das Hexan die Kolonne passiert, während das Chlorhexan im Destillationskessel zurückbleibt und sich hier anreichert. Ist die Chlorierung weit genug fortgeschritten, so wird das Reaktionsprodukt eventuell fraktioniert. Man erhält so ein Monochlorierungsprodukt vom Siedepunkt 115—125°, welches im wesentlichen aus 1 und 2-Chlorhexan besteht. S.

D. R.-P. 261 642 vom 21. V. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren. Die gemäß Patent 254 529 erhältlichen Basen 1-Dimethylaminobuten-3 $CH_2 = CH-CH_2-CH_2N(CH_3)_2$ und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3 $CH_2 = CH-CH(CH_3)-CH_2N(CH_3)_2$ lassen sich durch Erhitzen ihrer halogenwasserstoffsauren Salze auf höhere Temperatur direkt in Dimethylamin und Erythren, bzw. Isopren spalten. Es wird z. B. salzsaures Dimethylamino-2-methylbuten-3, welches durch Eindampfen der mit wässriger Salzsäure neutralisierten Base gewonnen wird, in einem Destillationsapparat durch Erhitzen, eventuell im Vakuum, sorgfältig von Wasser befreit und die Temperatur des Kolbeninhalts alsdann auf 230—210° gesteigert, wobei die Zersetzung des salzsauren Salzes erfolgt. Die entweichenden Dämpfe werden in einem mit Eis beschickten Kühler verdichtet. Das Destillat besteht zum größten Teil aus Isopren, außerdem enthält es in geringer Menge Chlorwasserstoffadditionsprodukte des Isoprens, die sich nach bekannten Methoden ebenfalls in Isopren überführen lassen, ferner enthält das Destillat kleine Mengen von Dimethylamin und freiem 1-Dimethyl-2-methylbuten-3. Man wäscht das Destillat zur Entfernung der basischen Bestandteile mit verdünnter Schwefelsäure und unterwirft es nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der fraktionierten Destillation. S.

D. R.-P. Nr. 262 848 vom 22. I. 1911. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Zellulosexanthogenat. Das Verfahren besteht darin, daß man die Zellulose keiner hydratisierend wirkenden Vorbehandlung unterwirft und auf 100 Gewichtsteile Zellulose höchstens 36 Gewichtsteile Aetznatron oder die äquivalente Menge eines anderen Alkalihydroxyds verwendet. Es werden z. B. 100 Gewichtsteile Sulfitzellulose z. B. (nach Kellner-Partington) mit 500—900 Gewichtsteilen einer 18%igen Natronlauge übergossen und darin 3—24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Masse soweit abgepreßt, daß das Preßrückstand 150 bis 210 Gewichtsteile beträgt. Die Masse wird nun auf einer entsprechenden Maschine, z. B. einem Zerfaserer oder einem Kollergang zerkleinert und entweder sofort oder nach 12—72stündigem Stehen (Reifen) mit 40—90 Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff so lange behandelt, bis sie in Wasser zu einer klaren viskosen Flüssigkeit löslich ist. Wenn nötig, wird nun der Ueberschuß des Schwefelkohlenstoffs durch Abblasen oder Absaugen entfernt und die mit Schwefelkohlenstoff behandelte Masse in Wasser gelöst. Von den nach den bisherigen Verfahren dargestellten Viskosen unterscheidet sich die nach diesem Verfahren hergestellte durch einen niedrigen Alkaligehalt, wodurch eine Reihe von Vorteilen erzielt wird, auf die in der Patentschrift ausführlich eingegangen ist. S.

D. R.-P. Nr. 264 010 vom 7. VI. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Krotonylalkohol wird mit wasserabspaltenden Mitteln wie Kaliumbisulfat, Toluolsulfosäure, wasserfreie Oxalsäure, Phosphorsäure, Tonerde, Aluminiumchlorid u. a. m. behandelt. Man erwärmt z. B. 5 Teile Krotonylalkohol mit 10 Teilen Toluolsulfosäure auf 140—150°. Es findet starke Dampfentwicklung statt, während unveränderter Alkohol und Wasser abdestillieren. Das entweichende Gas besteht aus Erythren, das durch eine gute Kältemischung kondensiert werden kann. Die Ausbeute beträgt 30—40% der Theorie. S.

D. R.-P. Nr. 263 066 vom 25. VI. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Das Verfahren besteht darin, daß Monochlorbutylenglykoläther mit dehalogenierenden Mitteln behandelt wird. Man leitet z. B. durch ein mit Bariumchlorid beschicktes, auf etwa 350° erhitztes Rohr Dämpfe von Monochlorbutylenglykoläther bei einem Drucke von 20—40 mm. In einer gekühlten Vorlage sammelt sich wässrige Salzsäure, während das Erythren als Gas entweicht und als Tetrabromid (Schmelzpunkt 115°) isoliert wird. Die Ausbeute an Erythren beträgt etwa 30% der Theorie. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent Nr. 17 170. Zusatz zu 443 596. S. G. Legrand. Verbesserungen an alkalischen Fällbädern von Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen für die Herstellung künstlicher Seide oder ähnlicher Produkte. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes (vergl. D. R.-P. Nr. 250 357, Kunststoffe 2. Jahrgang S. 353) werden Kunstfäden hergestellt durch Koagulieren von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit konzentrierten Alkalilaugen, die mit Diastase versetzt sind, z. B. mit 40%iger Natronlauge und 4% Diastase bei 15—50° C. Der vorliegende Zusatz betrifft die gleichzeitige Verwendung der Diastase und verdünnter Alkalilaugen. Man verwendet z. B. sehr schwache Natronlauge mit 1½—2% NaOH, die mit 3,5—4% Diastase versetzt sind. Die Verstärkung der Zellulosemasse durch die Diastase in Gegenwart schwacher Alkalien ist genügend, um eine vollkommene Koagulation und ein Produkt von bemerkenswerter Elastizität zu geben. S.

D. R.-P. Nr. 262 242 vom 12. VII. 1912. R. Sznajkowski in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von matten, glanzlosen Gebilden wie Kunstfäden, Kunstseide, Haare, Roßhaare usw. aus Zelluloselösungen. — Nach bekannten Verfahren werden verspinnbare Lösungen in geeigneten Fällmitteln zu Fäden bezw. anderen Gebilden geformt, wobei glänzende Produkte erhalten werden. Der Glanz der Kunstprodukte ist an sich eine wertvolle Eigenschaft und hat z. B. der Kunstseide ein bedeutendes Anwendungsgebiet ermöglicht. Jedoch ist für viele Zwecke, in der Hauptsache der Kunstprodukte störend, z. B. bei Nachahmung der natürlichen Seide, sowie bei der Herstellung von Haaren für Zöpfe, Perücken aus künstlichem Roßhaar usw. Die glänzenden Kunstprodukte müssen nachträglich entglänzt werden, was jedoch nur zum Teil gelingt, z. B. durch Behandlung mit einem nicht trocknenden Oel und indifferentem Pulver. — Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man direkt beim Spinnen bzw. Fällen von Spinnlösungen in stark alkalischen Bädern ein mattes, vollkommen glanzloses Produkt von großer Festigkeit und Elastizität erhalten kann, wenn man das alkalische Fällmittel gewisse Metalle bzw. deren Oxyde oder deren Salze in geringer Menge zusetzt. In Betracht kommen Schwermetalle, deren Oxyde in Aetzalkalien löslich sind, z. B. Blei oder Zinn. Diese Salze in alkalischer Lösung verursachen das Mattwerden der Spinnprodukte. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn die Gefäße, in welchen sich das alkalische Fällmittel befindet, mit den betreffenden Metallblechen ausgelegt sind. Man kann auch so vorgehen, daß man Dampf hinter einem dichten Filz das dadurch die betreffende alkalische Metallösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur durchsickert. Man kann nachträglich dasselbe erzielen, wenn man das fertige Spinngut in der kalten oder warmen alkalischen Metallösung nachbehandelt. Es wird z. B. eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch Spinndüsen in ein warmes Bad von Kali- oder Natronlauge von 34 bis 40° Bé gesponnen, welche sich in einem mit Bleiblech ausgelegten Gefäß befindet. Die Fäden werden in üblicher Weise entkupfert und nachbehandelt, und ergeben im gezwirnten oder ungezwirnten Zustande, als Seide oder Haare bzw. Roßhaare, ein mattes, glanzloses, dem Naturprodukt ähnliches Gebilde. Oder die fertigen kupferhaltigen Kunstfäden im Strang werden mit einer Lösung von 0,1 kg Bleihydroxyd in 100 l Kali- oder Natronlauge 30° Bé 1 bis 30 Minuten lang behandelt, mit Wasser abgespült, mit Säure vom Kupfer befreit, gewaschen und getrocknet. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

Britisches Patent Nr. 4344 v. J. 1912 (Entsprechendes Zusatzpatent Nr. 435 774/18 403). Jacques Edmée Brandenberger in Thaon les Vosges. Gießtrichter für die Herstellung von Zellulosefilms. Die Wände des mit einem verstellbaren Gießschlitz versehenen Trichters sind hohl ausgebildet, so daß durch Hindurchleiten einer Flüssigkeit oder eines Gases die Zellulosemasse auf einer bestimmten Temperatur erhalten werden kann. Um die Masse gleichmäßig zu erwärmen oder abzukühlen, werden die Wände des Behälters in verhältnismäßig geringer Entfernung voneinander parallel angeordnet. M.

Britisches Patent Nr. 4756 v. J. 1912. Georg Luigi Fädi in Wien. Vulkanisiereinrichtung. Ueber einem mit

ebenen Druckplatte versehenen Dampfkessel sind an einer zentralen Säule mehrere Kleinformvorrichtungen unabhängig voneinander drehbar und einstellbar angeordnet, so daß mehrere Gegenstände zwecks Vulkanisierung gleichzeitig an die Kesselfläche gepreßt werden können. Die Säule trägt vorteilhaft einige Haken, auf welche die zu bearbeitenden Gegenstände aufgehängt werden. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 58 374. Dr. Jacques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges (Frankreich). **Verfahren und Einrichtung zum stetigen Ueberführen der unter Verwendung des gewöhnlichen Trichters erzeugten Zelluloseröhren bzw. Zellulosefilme in die Abziehvorrichtung.** Vor dem Anlaufen des Trichters wird der flüssigen Zelluloseschicht wird in den Trichter schnell ein Gewebestück oder ein gleichartiges Mittel eingesetzt, das noch gleichzeitig in die Organe der Abziehvorrichtung eingreift, so daß die aus dem Trichter austretende Zelluloselösung durch Gerinnen an dem Gewebe haften bleibt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 66 165. Conrad Beyer in Köln a. Rh. **Verfahren zur Erhaltung der Elastizität von Gummiwaren.** Die Gummiwaren werden mit einer 3—5prozentigen wässerigen Emulsion von Terpineol oder Terpineol enthaltenden Substanzen, die Tragant, Gummi arabicum, wasserlösliches Oel enthält, behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59 220. Kodalitgesellschaft Adrian Gesellschaft vorm. Otto Reddy in Freiburg. **Verfahren zur Herstellung von elastischen und dielektrischen Produkten aus Massen, die durch Erwärmen erhärten werden.** Die Preßstücke aus Mischungen körniger oder faseriger Stoffe mit Harzen, Asphalt, Pechen, trocknenden Oelen und ähnlichen Massen, die beim Erwärmen erhärten werden, dienen hauptsächlich elektrotechnischen Zwecken; es können indessen auch verschiedene Gebrauchsgegenstände hergestellt werden. Die Formung der Masse erfolgt zwischen Patrize und Matrize, von denen gemäß der Erfindung nur die Matrize und die in diese einzufüllende Masse vor Einführung der Patrize erwärmt werden. Dadurch wird erreicht, daß der Preßling an der kalten Patrize haftet und mit dieser aus der Matrize gehoben werden kann, was die Arbeitsweise vereinfacht und beschleunigt. Die hierbei benutzte Vorrichtung besteht aus einem drehbaren Tisch 1, auf dem mehrere Matrizen 2 lösbar befestigt sind. Durch Drehen des Tisches werden diese nacheinander unter eine an dem Stempel einer Presse sitzende Patrize 3 gebracht, so daß die eingefüllte Masse, die ebenso wie die Matrizen erwärmt ist, gepreßt wird. Beim Herausheben der Patrize wird der an dieser haftende Gegenstand aus der Form entfernt und kann dann mittels des auf der Patrize befindlichen Ringes 4 abgestreift werden. H.

Schweizerisches Patent Nr. 59 332 (Zusatz zum Patent Nr. 47 993). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. **Verfahren zur Herstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes.** Bei der Polymerisation des β,γ-Dimethylbutadiens wird eine für indifferent geltende organische Substanz (Eiweiß, Blutserum, Stärke, Harnstoff usw.) als ein die Polymerisation fördernden Mittel zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64 323 (Zusatz zum Patent Nr. 47 993). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. **Verfahren zur Herstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes.** Bei der Polymerisation des Erythrens wird eine für indifferent geltende organische Substanz (Eiweiß, Blutserum, Harnstoff usw.) als die Polymerisation fördernden Mittel zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59 334 (Zusatz zum Patent Nr. 47 994). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes.** Isopren wird der Einwirkung eines Alkali- oder Erdalkalimetalles ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59 173. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes.** Man führt die Polymerisation des β,γ-Dimethylerythrens zu dem von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 109—110 beschriebenen Produkte unter Zusatz des fertigen Produktes aus. K.

Schweizerisches Patent Nr. 66 171. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung von Butadien-Kautschuk.** Butadien wird unter Zusatz von Kautschuk oder einer kautschukartigen Substanz polymerisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59 172. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung eines dem entvulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes.** Das Einwirkungsprodukt von basischen Mitteln auf das Kondakowsche Produkt (Journal f. prakt. Chemie Bd. 64, S. 109—110) wird mit Schwefel vulkanisiert. K.

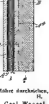
Schweizerisches Patent Nr. 64 170. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. **Verfahren, das Klebrigwerden von künstlichem Kautschuk zu verhindern.** Der durch Polymerisation eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs erhaltene Kautschukersatz wird mit einer basischen Substanz (Ammoniak) behandelt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51 927. Georges Raymond. **Verfahren zur Herstellung von depolymerisiertem Kautschuk.** Man läßt Wasser und eine Chlor enthaltende Substanz (Salzsäure) auf Terpentin, das in nichtvulkanisiertem Kautschuk fein verteilt ist, einwirken. K.

Schweizerisches Patent Nr. 58 126. Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteïen Maatschappij in Amsterdam. **Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus zur Kondensation von Kohlehydraten und einem Eiweißstoff erhaltenen plastischen Massen.** Man erhitzt einen Eiweißstoff mit einem Kohlehydrat (Zellulosehydrat oder Stärke) mit Alkali gelöst) so lange, bis eine zähe Masse entsteht, die nach dem teilweisen Trocknen durch Druck in Formen gebracht und dann völlig getrocknet wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 065 447. George A. Martin in Toronto (Canada). **Formdorn zur Herstellung von Kautschukschläuchen.** Der zur Herstellung von Schläuchen in kurzen Längen, z. B. Kesselschläuchen, bestimmte Formdorn besteht aus einem rohrförmigen Mittelteil A, an dem zwei Endstücke B auswechselbar, zweckmäßig mittels eines Bajonettverschlusses, befestigt sind. Die Stücke B sind an dem gegen den Mittelteil sich legenden Ende mit Abrundungen versehen, so daß der Schlauch an den Enden entsprechend erweitert wird. Dies ermöglicht das Einführen der Schlauchkupplungen ohne Beschädigung der Schlauchenden. Bei der Herstellung der Schläuche verwendet man zunächst ein besonderes Mittelstück, das etwas länger ist als der Teil A, weil die innere Kautschukschicht, die Schlauchseele länger ist als der fertige Schlauch. Dieses Stück wird ebenfalls mittels eines Bajonettverschlusses an dem einen Teil befestigt und sodann die Kautschukschicht aufgebracht. Auf diese Schicht H folgen die Einlagen I und die Außenschicht J, welche etwas kürzer als der ganze Schlauch ist. Nunmehr entfernt man das Mittelstück, schließt den Teil A an und schiebt das zweite Stück B mit seinem zylindrischen Ansatz in den Teil A hinein. Hierbei wird die vorstehende Kautschukschicht H nach außen entsprechend der Abrundung des Teiles B gestülpt und endlich mit der Schicht J verbunden. Der Schlauch wird sodann eingewickelt und vulkanisiert. H.

Amerikan. Patent Nr. 1 057 904 (Französisches Patent Nr. 444 702). Walter Henry Weled in London (Hervey Frost & Co. Ltd. in London). **Elektrische Vulkanisiervorrichtung.** An einer Platte B, die ein in Schlangenwindungen geführtes Rohr B^2 enthält, das mit Wasser gefüllt wird, ist eine Platte A befestigt. In dieser sind parallel zu einander Bohrungen vorgesehen, welche mit einer Glimmerschicht A^2 ausgekleidet sind, die eine Heizspule A^3 umgibt. Die Platte B trägt an der von der Platte A abgewendeten Seite eine Formmulde für den zu vulkanisierenden Gegenstand, z. B. einen Radreifen. Dieser wird durch bekannte Mittel, etwa eine Kette, angepreßt. Die Heizwirkung der Widerstände wird durch einen von einem Thermostaten beherrschten Schalter geregelt. Die Platte B kann auch als Dampfkessel mit einer einzigen Kammer ausgebildet sein, welche mehrere parallele Rohre durchziehen, die die Heizwiderstände enthalten. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1 069 526. Carl Wenzel dargestellt in Antwerpen. **Verfahren zum Undurchlässigmachen der Innenflächen von Aufbewahrungsgefäßen für Oel und dergl. brennbaren Flüssigkeiten.** Man preßt heiße trockene Luft in die Gefäße und gibt dann heißen Leim hinein, worauf man diese zentrifugiert und nochmals heiße Luft zum Trocknen einführt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1095467. Leonhard Pick in Berlin. Behandlung von Korken. Die Korke werden in eine Zelluloid-Amylacetatlösung oder dergl. getaucht und mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Pergamentbildung behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1067931. Henry Sinner in New-York. Plastische Masse. Man mischt Zinkweiß, Zeïn, Harz und Gelatine. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1095466. Leonhard Pick in Berlin. Verfahren zum Ueberziehen von Korken mit neutralen, widerstandsfähigen Lagen. Man läßt auf die Korke eine ammoniakalische Kupferoxydlösung von Zellulose und sodann Schwefelsäure bis zur Pergamentbildung einwirken. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Hanauer Kunstseidefabrik A.-G., Großauheim. Schon wieder dringen ungünstige Meldungen über dieses Unternehmen, das in den wenigen Jahren seines Bestehens allen Interessenten, den Aktionären und Gläubigern, schwere Enttäuschungen gebracht hat; die Gesellschaft muß aus Mangel an Betriebsmitteln ihren Betrieb einstellen und hat bereits über 300 Arbeiter entlassen; beabsichtigt ist die Liquidation.

Die Hanauer Kunstseidefabrik, deren komplizierte Gründungsgeschichte im Jahre 1911 bereits dem Registerrichter Bedenken wegen der Eintragung ins Handelsregister aufsteigen ließ, hatte ursprünglich ein Kapital von M. 1,75 Mill. A- und M. 0,75 Mill. B-Aktien. Schon 1912 wurde die Zusammenlegung der A-Aktien von 2 zu 1 und die der B-Aktien (der sogen. Patent-Aktien) von 5 zu 1 beschlossen, wodurch ein Buchgewinn von M. 1444000 entstand. Da aber das Hauptübel der Gründung schon in dem Mangel an Betriebsmitteln lag, so war Ende des vorigen Jahres die Gefahr eines Zusammenbruchs sehr nahe gerückt; es glückte aber damals doch noch ein Moratorium zustande zu bringen. Die Großinteressenten der Gesellschaft stellten nämlich M. 750000 in Form von Vorzugsaktien zur Verfügung, die Gläubiger wurden mit 50% abgefunden. Die neugeschaffenen Mittel waren aber unzureichend, da M. 400000 für Begleichung alter Schulden notwendig, M. 150000 für Beschaffung von Maschinen erforderlich waren und die übrigen M. 100000 nicht ausreichten für die Aufrechterhaltung des Betriebes.

Fragt man nach den Ursachen des unrühmlichen Endes der Gesellschaft, so kann dafür der gelegentliche Hinweis auf die Verzögerung in der Betriebseröffnung nicht genügen. Die wahren Gründe des Mißerfolges sind in der fehlerhaften finanziellen Struktur und in den fast unbegreiflichen Fehlern der Wahl des leitenden Persönlichkeiten zu suchen. (Frankfurter Zeitung.)

Neue Kunstseidefabrik in Holland. Nach Zeitungsmeldungen wird die Akt.-Ges. Soie artificielle Belge in Roosendaal in der niederländischen Provinz Brabant eine große Kunstseidefabrik mit mehr als dreitausend Arbeitern errichten.

Die A.-G. Mannheimer Kunstseidefabrik hat ihren Betrieb stillgelegt und 300 Arbeiter entlassen.

Helsingfors. In Kotka ist eine Zelluloidfabrik abgebrannt. Der Schaden beträgt über eine Million Mark.

Die Krisis auf dem Kautschukmarkte. Der Plantagenkautschuk ist das Produkt einer der jüngsten Kulturen, die der Welthandel kennt. Bis gegen Ende der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts war der plantagenmäßig angebaute Kautschuk völlig unbekannt. Man war lediglich auf den wild wachsenden Kautschuk angewiesen, der in der Hauptsache aus den Urwäldern Brasiliens stammte. Nachdem aber der Konsum in Kautschuk sich immer mehr ausdehnte, wurde es klar, daß der wild wachsende Kautschuk auf die Dauer zur Deckung des Bedarfes nicht ausreichen würde, und man ging daher in den achtziger Jahren zum systematischen Anbau von Kautschuk in den Plantagen über. Der Plantagenbau hielt sich anfangs in normalen Bahnen, und bis vor wenigen Jahren war der Anteil des Plantagenkautschuks an der Gesamtversorgung nur relativ gering. Angeregt durch die immer größere Verwendung von Kautschuk und die lohnenden Gummipreise auf dem Weltmarkt ging man alsdann zu einer ständigen Vermehrung der Kautschukplantagen über und heute sind ungefähr eine halbe Million Hektar mit Plantagenkautschuk bepflanzt. Sein Anteil an der Weltversorgung betrug 1912 bereits 26 pCt. Namentlich in Südasien hat die Plantagenwirtschaft eine außerordentliche Ausdehnung erfahren, und sie hat zum großen Teil dazu beigetragen, daß die Preise für Kautschuk, wie wir später sehen werden, in der letzten Zeit so außerordentlich zurückgegangen sind. Im Jahre 1909 betrug die Anbaufläche in ganz Südasien 90000 Acres, 1911 stellte sich die Anbaufläche in Ceylon allein bereits auf 290000 Acres. Wenn man bedenkt, daß die Fläche in ganz Südasien jetzt 1250000 Acres beträgt, so wird man ermessen können, in welch rapidem Tempo sich dort die Anpflanzung von Kautschuk vollzogen hat. Hand in Hand mit der Ausdehnung der Anbaufläche ging natürlich die Steigerung der Kautschukproduktion in Südasien. Allein Ceylon erhöhte seine Erzeugung in der Zeit von 1909 bis 1912 von 80 auf 700 To. Die starke Ausdehnung der Produktion in Südasien und auch in anderen Ländern hat eine außerordentliche Vermehrung des ganzen Weltproduktion hervorgerufen. 1880 betrug die gesamte Kautschukproduktion der Welt erst 25000 To. 1898 war bereits eine Verdoppelung eingetreten, nämlich auf 50000 To. Wie sich seit 1901 Produktion und Konsum gestaltet haben, zeigen nachstehende Zahlen:

	Produktion	Verbrauch
1901	55000 To.	55376 To.
1909	70013 „	70035 „
1911	92014 „	99364 „
1912	101500 „ *	99000 „

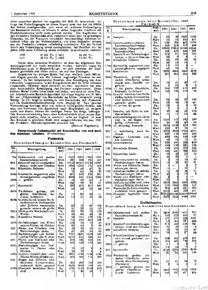
Man sieht hieraus, daß bis zum Jahre 1911 Konsum und Produktion ungefähr in gleichem Maße gewachsen sind, dank der Ausdehnung, die in Deutschland die Elektrizitätsindustrie, das Automobilwesen, die Luftschiffahrt und die anderen Kautschuk verbrauchenden Industrien erfahren haben. Schon im Jahre 1912 ist aber die Produktion größer gewesen als der Konsum. Die Ausdehnung des Verbrauchs war zeitweise ganz außergewöhnlich groß. Namentlich, nachdem während der Krisis des Jahres 1907 der Verbrauch von Kautschuk in Nordamerika künstlich etwas zurückgehalten worden war, trat in den Jahren 1909 und 1910 eine enorme Kauflust im Kautschuk auf dem Weltmarkte hervor. Die Folge davon war eine Hausse auf dem Kautschukmarkte, die den Preis für Parakautschuk gegenüber dem früheren Stand gewaltig emportrieb. Die Krisis des Jahres 1907 hatte nämlich die Notierung für Parakautschuk auf 7 M. herabgedrückt. Im Jahre 1908 trat eine Erholung auf 11 M. ein, 1909 war ein Niveau von 14 M., und 1910 ein solches von 28 M. erreicht. Dieser Preisstand war aber bis zu einem gewissen Grade künstlich. Er beruhte auf einer sehr großen Grundstückspekulation und konnte sich nur kurze Zeit behaupten.

Die enorme Preissteigerung in den Jahren 1909 und 1910 hatte nun für die Kautschukproduktion neben anderen unerfreulichen Wirkungen die ganz besonders verhängnisvolle Folge gehabt, daß namentlich an der Londoner Börse ein Gründungsfieber für Kautschukplantagen hervorgerufen wurde, wie es lange nicht mehr zu beobachten gewesen war. Allein im Jahre 1910 wurden in London mehr als 250 Gesellschaften mit einem Kapital von ungefähr 800 Millionen Mark gegründet. Die Spekulation in Kautschukaktien war dadurch noch besonders gefördert worden, daß bei den hohen Kautschukpreisen eine Reihe von älteren Gesellschaften in den Malaienstaaten 5–300 pCt. Dividende ausschüttete. Der Rückschlag konnte nicht ausbleiben.

Die einseitige Ausdehnung der Kautschukplantagen, die dazu geführt hat, daß bereits jetzt auf diesem Gebiete ca. 1100 Millionen Mark englisches Kapital investiert sind, hat bewirkt, daß die Kautschukpreise von Jahr zu Jahr abbröckelten. 1911 war ein Stand von 12 M., 1912 ein solcher von 10 M. verzeichnet, und gegenwärtig beträgt die Notierung für Parakautschuk — nur 5,80 M. Der jetzige Preis ist also von der Notierung, die während der Krisis des Jahres 1907 bestand, nur noch wenig entfernt, und in Fachkreisen rechnet man allgemein damit, daß er ganz kurzer Zeit der Kautschukpreis noch unter den des Krisenjahres 1907 sinken wird. Denn man darf nicht vergessen, daß die Mehrzahl der Plantagen, die im Jahre 1910 gegründet wurden, noch gar nicht angetroffen ist und daß das Produkt dieser Pflanzungen erst in den nächsten Jahren auf den Weltmarkt erscheinen wird. Alsdann werden dem Markte so ungeheure Mengen von Kautschuk zur Verfügung stehen, daß sie der Konsum nicht aufnehmen kann. Es ist zwar schwer, genau zahlenmäßig anzugeben, wie stark in den nächsten Jahren die Kautschukproduktion sich vermehren wird. So viel scheint aber festzustehen, daß sie in wenigen Jahren mehr als doppelt so viel wie im Jahre 1909 betragen wird. Fachkreise haben berechnet, daß, günstige wirtschaftliche Verhältnisse vorausgesetzt, bei einem niedrigen Preise der Konsum an Kautschuk im Jahre 1915 auf ungefähr 107000 To. erhöht werden kann. In diesem Zeit dürfte aber die Produktion an Kautschuk vielleicht auf 170000 bis 180000 To. gestiegen sein. Was mit dieser Produktion geschehen soll, weiß man einstweilen noch nicht, man erhofft nur damit, daß durch das Herauskommen der riesigen Mengen Plantagenkautschuk ein solcher Preisdruck ausgeübt wird, daß eine ganze Reihe von Kautschukproduktionsländern ausgeschaltet werden muß. Hierdurch erklärt sich auch die Krisis, in der sich seit einigen Monaten der gesamte Kautschukmarkt der Welt befindet. Die Käufer bekunden eine Zurückhaltung, die sich angesichts der stattlichen Lage der Kautschukmärkte sehr leicht erklärt. Man nimmt in Kreisen der Verbraucher an, daß mit jedem Monat, den man wartet, ein niedrigerer Preis eintritt, und je länger man die Deckung des Bedarfs hinausschiebt, um so billiger glaubt man ankommen zu können.

Besonders scharf macht sich die Entwertung des Kautschuks in den Ländern bemerkbar, die mit konkurrenzfähigen Produkten zu rechnen haben. Denn die in dem südasiatischen Inselgebiet angelegten Plantagen haben so niedrige Erzeugungskosten, daß sie, wie behauptet wird, bei einem Preise von ca. 3 M. pro Kilogramm immer noch mit Gewinn arbeiten können. Demgegenüber stellen sich die Produktionskosten in anderen Ländern wesentlich höher, und das gilt namentlich, abgesehen von den Plantagen in Ostafrika, von dem wild wachsenden Kautschuk in Brasilien und am Kongo. Bra-

*) darunter 74000 To. Wildkautschuk.



allein exportiert jährlich für ungefähr 400 Mill. Fr. Kautschuk. Infolge des Preisrückganges ist dieser Export jetzt fast auf die Hälfte des Wertes heruntergesunken, und wenn die weiteren Preisrückgänge für Kautschuk eintritt, so können in diesen Gegenden Rendite die Produktionskosten nicht mehr gedeckt werden. Die Ungkosten in den Urwäldern Südamerikas sind, namentlich wenn man die gewaltigen Unkosten, die der Transport verursacht, berücksichtigt, teilweise erheblich höher als der Weltmarktpreis, und diese Gegenden müssen aus der Produktion also vollständig ausscheiden. Um den Verlust durch den Preisrückgang etwas auszugleichen, hat Brasilien nun im Jahre 1912 seine Förderung etwas verstärkt. Es produzierte nämlich:

1909	37 480 To.	1911	36 490 To.
1910	36 150 To.	1912	42 280 To.

Durch diese vermehrte Produktion ist aber das allgemeine Entwertungsgesetz nur noch verschärft worden. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch in Belgisch-Kongo, wo sich teilweise die Zapfkosten gleichfalls viel höher stellen, als auf den Plantagen.

Angesichts der jetzigen Krisis hat man vielfach nach Mitteln und Wegen gesucht, um die äußerst ungünstige Situation zu verbessern. So hat beispielsweise Brasilien eine Ermäßigung des Ausfuhrzolles vorgenommen, in der Kongokolonie sind die Zölle teilweise abgeschafft, teilweise stark reduziert worden. Außerdem hat man eine beträchtliche Ermäßigung der Frachten vorgenommen. Diese kleinen Mittel dürften indes nicht viel helfen, und auch der neue Plan, ein internationales Kautschuksyndikat mit einem Kapital von 50 Mill. Fr. zur „Valorisierung" des Kautschuks zu bilden, verspricht wenig Erfolg, da eine längere Aufstapelung des Kautschuks mit Rücksicht auf die Qualitätsverschlechterung nicht möglich ist. Eine gewisse Verbesserung der Lage dürfte nur dadurch herbeigeführt werden, daß man den Verbrauch von Kautschuk nach Möglichkeit zu steigern sucht und diesem dürften die niedrigen Preise das ihrige beitragen. Die Konsumerweiterung kann aber wahrscheinlich einen vollen Ausgleich nicht schaffen, denn es erscheint mehr als fraglich, ob man den Konsum in gleichem Maße wird steigern können, wie man 1912 die Produktion leichtsinnigerweise vermehrt hat.

(Berliner Tageblatt.)

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern. (Fortsetzung.)

Frankreich.

Deutschlands Übergang von Kunststoffen aus Frankreich

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	5637	3883	1942	1865
		Wert	681	388	595	447
373	Kleestoff und Zubereitungen daraus nicht zum Genusse	Dz.	29742	28361	11123	13581
		Wert	1548	1369	731	474
386	Künstliche Balsame	Dz.	12	43	47	21
		Wert	17	85	26	37
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	907	859	771	801
		Wert	1008	857	1164	1262
394b	— gefärbt	Dz.	44	66	63	4
		Wert	141	99	35	11
411	Kunstwolle	Dz.	293	473	361	641
		Wert	59	83	36	88
501b	Wachstuch, grobes mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	21	82	98	61
		Wert	11	31	22	22
505b	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, andere als grobe	Dz.	62	11	60	102
		Wert	11	18	12	19
521c	Nicht grobe Wachstuch-alle Waren	Dz.	85	95	95	125
		Wert	34	44	43	50
591	Künstliche Blumen	Dz.	94	164	115	156
		Wert	775	730	862	348
601b	Nachahmungen von Elfenbein in Platten od. Stücken	Dz.	128	26	12	45
		Wert	67	12	9	26
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	34	29	15	14
		Wert	42	49	56	65
603b	Nachahmungen von Schildpatt in Platten oder Stücken	Dz.	1965	1635	1609	687
		Wert	1113	111	506	351
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	112	186	156	181
		Wert	605	400	195	363
605b	Nachahmungen von Perlmutter in Platten oder Stücken	Dz.	29	35	5	6
		Wert	29	55	4	6
638a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Röhren usw.	Dz.	1556	1138	1136	1226
		Wert	674	594	171	353
644	Waren aus Zellhorn, oder ähnlichen Formerstoffen, anderweit nicht genannt	Dz.	368	498	160	400
		Wert	5626	5653	160	400
658b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	3786	1124	1165	412
		Wert	77	30	30	7

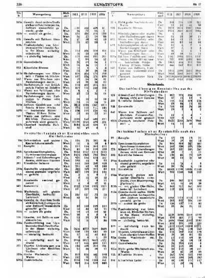
Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Frankreich

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	83	38	1035	1148
		Wert	33	16	553	817
293b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	136	394	867	1084
		Wert	348	274	119	834
362	Künstliche Düngemittel, Superphosphate	Dz.	83688	79814	56068	62181
		Wert	368	459	336	387
37b	Kleestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	274	81	165	131
		Wert	30	8	8	7
386	Künstliche Balsame	Dz.	64	65	38	26
		Wert	33	15	18	7
394a	Kunstseide ungezwirnt oder einmal gezwirnt ungefärbt	Dz.	18	15	6	—
		Wert	25	22	8	—
411	Kunstwolle	Dz.	2972	3663	3663	3170
		Wert	367	364	364	322
501a	Wachstuch, grobes mit rauher Oberfläche, unbedruckt usw., Packtuch ungefärbt	Dz.	58	41	37	17
		Wert	5	10	6	5
501b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	744	707	610	499
		Wert	148	153	109	90
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	72	88	67	100
		Wert	18	26	16	41
505b	— andere als grobe	Dz.	10	6	3	10
		Wert	7	3	1	8
506	Gewebe, mit Zellhorn usw. überstrichen	Dz.	45	44	34	116
		Wert	14	17	15	66
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum usw. in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	1535	617	792	180
		Wert	64	60	67	34
508b	— einfarbig, bedruckt	Dz.	1674	1190	325	303
		Wert	123	87	26	11
509	— mehrfarbig auch bedruckt	Dz.	8762	5940	6903	4721
		Wert	827	128	627	340
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum	Dz.	499	184	148	138
		Wert	42	24	12	16
510b	Gummiwäsche	Dz.	632	441	338	618
		Wert	450	195	85	596
17b	Künstliche Blumen	Dz.	159	304	829	656
		Wert	341	447	983	324
594	Künstliches Leder	Dz.	52	47	27	16
		Wert	20	22	1	1
601	Elfenbeinplatten od. -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	3	14	16	13
		Wert	12	21	37	21
602	Waren aus Elfenbein, Nachahmungen davon	Dz.	3	—	3	2
		Wert	14	—	11	7
603	Schildpattplatten od. -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	11	11	16	11
		Wert	45	9	16	8
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	2	1	1	—
		Wert	22	3	2	—
638a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Röhren usw.	Dz.	2060	2342	1315	1506
		Wert	719	1060	593	617
641	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	916	519	62	56
		Wert	1116	463	502	461
658b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	373729	301631	304197	300668
		Wert	7675	7634	6990	6311

Großbritannien.

Deutschlands Übergang von Kunststoffen aus Großbritannien

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
98e	Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	1613	1345	1411	911
		Wert	165	175	111	91
99	Kampfer	Dz.	177	413	695	1020
		Wert	1.9	283	22	666
373	Kleestoff und Zubereitungen daraus nicht zum Genusse	Dz.	603	445	658	161
		Wert	57	39	31	9
386	Künstliche Balsame	Dz.	78	96	74	67
		Wert	29	43	57	66
394a	Künstliche Seide ungezwirnt oder einmal gezwirnt ungefärbt	Dz.	238	467	495	111
		Wert	395	607	758	276
394b	— gefärbt	Dz.	4	9	3	2
		Wert	16	14	5	4
411	Kunstwolle	Dz.	6 346	5953	2703	8100
		Wert	857	716	653	158
501a	Wachstuch, grobes mit rauher Oberfläche unbedruckt, ohne Hinterpressung (Packtuch)	Dz.	61	61	54	76
		Wert	9	4	5	4
501b	— andere: grobes mit glatter Oberfläche bedruckt, Ledertuch	Dz.	1462	1693	2036	1266
		Wert	142	497	467	166



Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
565a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha, Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	211	352	429	11
		Wert	16	27	13	1
565b	— andere als grobe	Dz.	171	184	116	10
		Wert	56	37	29	60
576	Gewebe mit Zellhorn überstrichen	Dz.	27	39	43	19
		Wert	15	17	18	1
548a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen in der Masse einfarbig unbedruckt	Dz.	114	404	310	111
		Wert	14	23	13	1
548b	— einfarbig bedruckt	Dz.	117	465	310	311
		Wert	7	69	39	17
511b	Gummiwäsche	Dz.	21	19	14	1
		Wert	14	14	11	1
532	Künstliche Blumen	Dz.	10	3	5	4
		Wert	75	38	56	10
601b	Nachahmungen von Elfenbein in Platten od. Stücken	Dz.	824	414	175	310
		Wert	107	334	371	619
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	19	14	14	11
		Wert	65	38	36	60
603b	Nachahmungen von Schildpatt in Platten od. Stücken	Dz.	116	495	353	311
		Wert	619	111	230	210
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	8	4	7	1
		Wert	32	12	21	11
605b	Nachahmungen von Perlmutter in Platten oder Stücken	Dz.	18	23	23	10
		Wert	13	10	14	11
639a	Zellhorn, Galalith usw. roh: Stäbe, Blätter, Röhren	Dz.	1013	1199	1367	1011
		Wert	514	110	115	101
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe	Dz.	130	119	126	65
		Wert	72	60	72	31
640	Waren aus Zellhorn oder ähnlichen Formerstoffen anderweit nicht genannt	Dz.	1199	140	685	511
		Wert	11199	1023	685	511
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	8081	2148	239	11
		Wert	11	49	4	1

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Großbritannien

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
19e	Gelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	Dz.	136	23	387	30
		Wert	11	3	29	0
11	Kampfer	Dz.	111	119	363	611
		Wert	85	36	110	328
293b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	5088	1917	1111	1111
		Wert	8125	1968	760	2062
371	Kittstoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	471	154	175	317
		Wert	156	15	9	93
381	Künstliche Balsame	Dz.	115	399	308	428
		Wert	323	62	95	109
394a	Kunstseide ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	380	159	313	82
		Wert	66	109	302	131
394b	— gefärbt	Dz.	3	4	9	7
		Wert	3	12	15	18
395	Kunstseide zweimal gezwirnt	Dz.	12	1	9	11
		Wert	4	6	17	11
421	Kunstwolle	Dz.	1112	1738	1935	1571
		Wert	10	299	194	111
504b	Wachstuch mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	166	127	75	28
		Wert	35	34	16	17
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	85	160	105	103
		Wert	13	34	35	11
505b	— andere als grobe	Dz.	59	15	10	21
		Wert	10	3	3	0
106	Gewebe, mit Zellhorn usw. überstrichen	Dz.	13	29	25	91
		Wert	12	11	1	30
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	7416	6777	7649	6669
		Wert	168	130	133	63
508b	— einfarbig bedruckt	Dz.	37	52	43	611
		Wert	3	8	1	23
509	— mehrfarbig auch bedruckt	Dz.	8958	8817	9662	6377
		Wert	117	666	696	111
511	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen	Dz.	186	495	359	221
		Wert	27	24	26	11
531a	Grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	810	611	441	168
		Wert	102	11	7	209
601b	Gummiwäsche	Dz.	1156	180	1180	641
		Wert	663	214	635	685

Nr.	Warengattung	Maßstab	1912	1911	1910	1909
531a	Nicht grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	116	116	120	312
		Wert	12	10	40	98
532	Künstliche Blumen	Dz.	2070	2874	2187	1846
		Wert	6515	2861	5150	7984
118	Elfenbeinplatten oder Stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	6	8	13	1
		Wert	65	10	30	11
602	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	14	13	13	11
		Wert	66	83	44	60
603	Schildpattplatten od. -stücke, Nachahmungen davon	Dz.	10	6	7	8
		Wert	37	3	0	3
604	Waren aus Schildpatt oder Nachahmungen davon	Dz.	16	6	6	1
		Wert	59	16	16	10
639a	Zellhorn, Galalith usw. roh: Stäbe, Blätter, Röhren usw.	Dz.	1101	2093	2115	1137
		Wert	720	890	1103	460
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe	Dz.	1063	406	312	846
		Wert	444	242	611	610
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderweit nicht genannt	Dz.	1011	3399	2501	2645
		Wert	2080	2665	2601	2776
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	291138	346631	300012	258188
		Wert	1442	6019	6144	1436

Niederlande.

Deutschlands Einfuhr an Kunststoffen aus den Niederlanden

Nr.	Warengattung	Maßstab	1912	1911	1910	1909
373	Kittstoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	863	351	234	185
		Wert	37	15	12	9
386	Künstliche Balsame	Dz.	145	112	119	124
		Wert	59	66	10	62
100	Kunstwolle	Dz.	116	63	76	35
		Wert	19	3	4	2
640	Waren aus Zellhorn und ähnlichen Formerstoffen, anderweit nicht genannt	Dz.	11	3	4	–
		Wert	110	3	4	1
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	8427	2065	2691	3866
		Wert	14	11	48	62

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach den Niederlanden

Nr.	Warengattung	Maßstab	1912	1911	1910	1909
99	Kampfer	Dz.	67	88	19	21
		Wert	26	29	64	10
293b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	866	910	367	160
		Wert	362	336	185	184
373	Kittstoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	Dz.	389	171	185	240
		Wert	38	7	7	11
386	Künstliche Balsame	Dz.	190	66	99	339
		Wert	38	12	21	68
394a, b	Kunstseide ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt	Dz.	16	28	4	8
		Wert	28	26	4	10
411	Kunstwolle	Dz.	10385	11590	10856	11148
		Wert	992	1240	942	116
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche unbedruckt, ohne Musterprägung (Packtuch)	Dz.	806	367	379	148
		Wert	63	11	69	38
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	841	117	842	503
		Wert	117	116	116	111
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	1068	1111	1119	111
		Wert	203	612	224	150
505b	— andere als grobe	Dz.	138	132	113	83
		Wert	35	24	65	11
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum od. ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	3138	3496	2116	1198
		Wert	239	181	117	98
508b	— einfarbig, bedruckt	Dz.	3406	6344	5012	2592
		Wert	833	251	182	142
509	— mehrfarbig auch bedruckt	Dz.	4013	10259	10212	10011
		Wert	677	706	119	762
510	Tapeten, Linkrusta aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen	Dz.	110	262	224	138
		Wert	29	30	61	23
531a	Grobe Wachstuch- etc. Waren	Dz.	13	113	69	51
		Wert	19	24	14	12
531b	Gummiwäsche	Dz.	74	258	115	0
		Wert	59	115	35	0
531a	Nicht grobe Wachstuch etc. Waren	Dz.	66	112	59	117
		Wert	28	61	28	85
533	Künstliche Blumen	Dz.	367	376	352	192
		Wert	166	209	269	292
554	Künstliches Leder	Dz.	66	129	111	117
		Wert	13	19	14	9



Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
639a	Zellhorn, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	11	58	33	133
		Wert	17	42	25	60
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	31	38	17	11
		Wert	12	14	9	4
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	941	937	681	582
		Wert	711	712	545	464
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	68011	61980	44629	10294
		Wert	1274	1158	991	845

Portugal.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Portugal

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
90	Kampfer	Dz.	44	56	60	54
		Wert	18	21	18	24
233b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	147	125	103	71
		Wert	69	62	37	31
394a	Kunstseide ungezwirnt oder einmal gezwirnt ungefärbt	Dz.	8	12	4	4
		Wert	8	26	6	10
394b	— gefärbt	Dz.	9	28	29	26
		Wert	14	30	49	41
401	Kunstwolle	Dz.	1469	1356	1244	221
		Wert	119	110	122	14
609	Fussbodenbelag aus Linoleum od. ähnlichen Stoffen, in der Masse mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	187	230	195	144
		Wert	16	19	11	12
621b	Gummiwäsche	Dz.	12	16	66	4
		Wert	10	13	92	4
621c	Nicht grobe Weichgummiwaren	Dz.	23	38	9	4
		Wert	12	8	5	4
623	Künstliche Blumen	Dz.	7	3	9	3
		Wert	23	9	9	9
639a	Zellhorn, Galalith, rohe Stücke, Blätter, Blöcke etc.	Dz.	58	46	32	24
		Wert	24	30	14	9
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw. anderweit nicht genannt	Dz.	62	68	64	72
		Wert	47	48	34	15
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	4794	4467	2241	3390
		Wert	452	143	45	71

(Fortsetzung folgt.)

Amtliche Zolltarifauskünfte und Entscheidungen in Deutschland. (Fortsetzung.)

Tarifnummer 482. **Mit Metallfolie überzogene Dachpappe.** Zollsatz 16 Mk. für einen Doppelzentner. Dachpappe aus einem Gemisch von tierischen und pflanzlichen Gespinstfasern verschiedener Art (Abfällen) hergestellt, von etwa 1,2 Mill. meter Dicke, vollständig mit einer schwarzen, asphaltartigen Masse getränkt und mit einem Metallbelag zusammengesetzt aus Blei und Zinn, überzogen. Der metallische Überzug ist, wie aus den Rissen hervorgeht, nachträglich durch Walzen auf die Pappe aufgebracht worden. Wegen des metallischen Überzuges ist die Ware nicht mehr als einfache Asphalt- oder Teerpappe anzusehen, sondern den lackierten oder bronzierten, mit Metallstaub oder dergleichen überzogenen Pappen gleichzustellen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappe" Ziffer 4. Verwendungszweck Dachabdeckung. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummern 263, 264 und 412. **Kaloxit und Waren daraus.** Nach einer von einem Handelschemiker in Hamburg vorgenommenen chemischen Untersuchung besteht der Kaloxite genannte Stoff, der als Ersatz für Hartkautschuk und Vulkanfiber dienen soll, aus: 26,2 Prozent äther-löslichen, verseifbaren Stoffen, 2,1 Prozent ätherlöslichen unverseifbaren Stoffen, 2,3 Prozent benzollöslichen, asphaltartigen Stoffen, 26,0 Prozent höheroxydierten und verbrannten organischen Stoffen, 14,4 Prozent Mineralstoffen. Der verseifbare Teil ist von harzartiger, der unverseifbare von tranartiger Beschaffenheit. Die Mineralstoffe bestehen im wesentlichen aus Tonerdesilikat und Eisen. Das Gemenge ist ein derartiges, der nach seiner Zusammensetzung und nach der Herstellungsart sich als Silozöl darstellt. Der Formerstoff soll in runden und vierkantigen Stäben von etwa 60 cm Länge und 16 cm Durchmesser oder in Platten und Blöcken von ähnlichen Abmessungen eingehen. Er ist als Silozöl nach der Tarifnummer 263 mit 10 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Silozöl". Die vorgelegte aus dem beschriebenen Formerstoff hergestellte Warenprobe hat zylindrische Form, ist mit abschraubbarem, durchlochtem Deckel versehen, etwa 13 cm lang bei einem Durchmesser von 4 cm und 265 Gramm schwer. Sie stellt einen Kabelverschluß dar, der als elektrotechnisches Erzeugnis nach der Tarifnummer 412 mit 36 Mk., vertragsmäßig 40 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Elektrotechnische Erzeugnisse" Ziffer 4. Waren aus Kaloxite, die sich nicht als elektrotechnische Erzeugnisse kennzeichnen und solche, die nur als Bestandteile der unter den Ziffern 1 bis 3 der gleichnamigen Stichworte aufgeführten Gegenstände anzusehen sind, sind als Silozölwaren nach der Tarifnummer 264 mit 36 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Silozölwaren" und Stichwort „Elektrotechnische Erzeugnisse". Allgemeine Anmerkung 2 Absatz 2. Herstellungsland ist England. Durch ein Gutachten der Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle ist bestätigt worden, daß die vorgelegte Warenprobe als Kabelverschluß anzusehen, mithin als Bestandteil einer elektrischen Vorrichtung zur Kraftübertragung nach der Tarifnummer 412 zu behandeln ist.

Tarifnummer 313. **Isolier-Gas-Shield (Eisenanstrichschutzmittel).** Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Die Probe ist eine dickflüssige, schwarze, nach Holzteer riechende Masse. Nach der chemischen Untersuchung enthält sie 41 Prozent Mineralstoffe. Bei der fraktionierten Destillation gingen über bis 120° C. 4 Prozent Wasser und wenig Oel, von 150° C. bis 260° C. 14 Prozent Oel, von 260° C. bis 340° C. 36 Prozent Oel. Rückstand im Kolben (nicht ganz hart) 42 Prozent. Die Mineralstoffe bestehen der Hauptsache nach aus Ton und enthalten 2 Prozent Chlorblei. Die Destillate haben die Eigenschaft eines Holzteerdestillates. Die sprungweisen Wärmesteigerungen bei der fraktionierten Destillation lassen schließen, daß dem Teere mittlere Fraktionen entzogen sind, und daß der Rückstand mit den Zwischenfraktionen aufgenommen oder verdünnt ist. In dünner Schicht auf Eisen aufgetragen, trocknet der Anstrich nicht hart an, sondern bleibt (nach 24 Stunden) etwas weich und schmierig. Der gleiche Auftrag zeigt indes, im Trockenschrank einem Wärmegrad von 85° C. ausgesetzt, einen glatten, gleichmäßigen Überzug von harter fast spröder Beschaffenheit. Der nach der fraktionierten Destillation verbliebene Rückstand ist als künstlicher Asphalt anzusehen. Der übergegangene Teil dürfte, auch wenn ihm durch Zwischendestillation Stoffe wahrscheinlich Kreosot, entzogen sind, Holzteeröl. Es liegt mithin, wenn harte Teile wieder zurückgesetzt werden, eine Lösung von Asphalt in Holzteeröl vor. Die mineralischen Stoffe, die zweifellos erst nach beendigter Destillation zur Erhöhung der Festigkeit zugesetzt sind, kommen, weil zollfrei, für die Tarifierung nicht in Betracht. Die Probe ist demnach als Asphaltlack zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack". Verwendungszweck: Wagen- und Kesselanstrich. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 364. **Isoliermaterial.** Zollsatz 60 Mk. für einen Doppelzentner. Die Warenproben sind leicht mit Firnis überzogenes und ist in durchscheinende gefüllte oder ungefüllte Seidengewebe, die sich als Wachstaft darstellen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Wachstaft". Verwendungszweck: Isolierstoffe für elektrische Anlagen. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 610. **Waren aus Bakelit und Holzmehl.** Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware stellt sich dar als eine Büchse von runder Form mit innen, durch Aufdrücken zu befestigendem Deckel. Sie besteht nach der chemischen Untersuchung aus etwa 40 Prozent Bakelite, einem künstlichen Harz und aus Holzmehl, der damit teilweise in Zellulose übergeführt und daher als Halbstoff zu bezeichnen ist. Somit liegt eine gepreßte Hartpapierware vor. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Technische Notizen.

Fabrikation künstlicher Perlen mittels irisierender Gelatineschichten. Das Fehlen des regelmäßigen Irisierens oder „Wassers" bei den künstlichen Perlen lenkte die Aufmerksamkeit auf die Behandlung St. Ledocs, daß beim Niederfallen von Tropfen einer Mischung von Alkaliglycerinen und Antennine sich regelmäßig wechselnde trübe und klare konzentrische Ringe bilden, mit prächtigen Beugungsspektren. Die Untersuchungen Quinckes und Liesegangs haben die Lösung des Problems bedeutend gefördert. Für den technischen Effekt kommen nur die Diffusionsmethoden mit Trikalium- oder Trinatriumphosphat in Betracht. Der für die Irisation der feuchten Präparate günstige Anteil ... verursacht die Irisation durch Ausscheidung feinster Tröpfchen und ist daher zu verwerfen. Die verschiedenen von Liesegang angegebenen Verfahren beruhen darauf, daß man in die mit Gelatinelösung und Celadongallerte behandelten Perlen die Phosphatlösung eindiffundieren läßt.

R. E. Liesegang. Kolloid-Ztschr. XII, Heft 4.)

Künstliche Schwämme aus Papier. Papierbrei wird mit Zinkchlorid behandelt. Der entstehenden elastischen Masse wird Kochsalz zugefügt, sie wird mit Alkohol gewaschen und dann mit einer mit zahlreichen zugespitzten Splittern versehenen Presse behandelt. Der erhaltene schwammartige Block ist in Wasser unlöslich und unveränderlich dabei weich, angenehm und sauber.

(Scientific American, Nr. 3.)

Verwendung von Kollodiumwolle in der Lederindustrie. Von S. Plenke in Leitmeritz und M. Kumitz in Wloclawek sind in Deutschland einige Patente genommen worden, welche technisch von Bedeutung sind und daher nachstehend mitgeteilt werden sollen.

I. Herstellung einer dem Naturleder gleichenden Kunstproduktion aus Spaltleder (D. R. P. 224753 vom 26. Dez. 1907).

In der Lederindustrie ist es üblich, das Leder in einen wertvolleren Oberspalt, sogenannten Narbenspalt, und in den weniger wertvollen Fleischspalt zu zerlegen.

Dieser Fleischspalt findet nur für minderwertige Verarbeitungen Verwendung. Nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 846357 hat man schon versucht, diesen minderwertigen Spaltleder in höherwertiges umzuwandeln. Dieses Verfahren bezweckt aber die Herstellung eines Lackleders in der Weise, daß der Spalt oder auch Art der Lacklederfabrikation mit einer Mehrzahl von Schichten überzogen wird (S. 1, Spalte 1, Zeile 14, Patentanspruch 1 und die übrigen Ansprüche), wobei die zur Erzeugung dieser Schichten dienenden Mischungen so gewählt werden, daß eine innere, niemals vollständig trockene Schicht gebildet wird (S. 1, Zeile 28), während die darüber liegenden Schichten nach außen hin allmählich trockner und dünner werden (S. 1, Spalte 1, Zeile 31, 34, 39 ff.).

Demnach ist in der amerikanischen Patentschrift 846357 die Herstellung eines Leders beschrieben, dessen Biegsamkeit und Weichheit dadurch erzielt wird, daß auf einer inneren, nie trocknenden und dickflüssigen Schicht eine Lage allmählich dünnerer und härterer Schichten aufgetragen werden. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, daß die Mischung zwischen Nitrozellulose und nicht trocknenden Oelen derart gewählt wird, daß die inneren Schichten mehr Oel als die äußeren erhalten, so daß z. B. die letzte Deckschicht ohne Oelzusatz nur aus Nitrozellulose hergestellt wird (S. 1, Spalte 2, Zeile 54, 66, 81 ff.).

Nach diesem Verfahren wird wohl ein lackliederartiges Produkt erhalten, welches aber eine Narbenpressung nicht gestattet, und zwar deshalb, weil die innere, niemals trocknende und deshalb elastische, dickflüssige Schicht nach erfolgter Pressung wieder in die ursprüngliche Lage zurückkehrt und sich ausgleicht, so daß die Pressung verschwindet.

Demgegenüber bezweckt die vorliegende Erfindung, dafür Mittelspaltschichten nicht mit mehreren, sondern nur mit einer einzigen Schicht derart zu überziehen, daß das Mittelspaltleder durch diese einmalige Bearbeitung zur Herstellung dauernd haltbarer Narbenpressungen geeignet gemacht wird. Nach der vorliegenden Erfindung wird also nur mit einer einzigen Schicht gearbeitet, die Herstellung oder Verwendung weicher Zwischenschichten wird vermieden, so daß auf das Leder nur eine einzige homogene Schicht aufgetragen wird, deren Zusammensetzung derart gewählt ist, daß sie bei der Nachbehandlung in der Narbenpresse jede gewünschte Pressung annehmen kann, ja sogar geeignet ist, sich genau wie Naturoberleder krispeln zu lassen.

Durch Zusatz geeigneter Farben (Mineral-, Anilinfarben usw.) kann der Lederoberfläche jede gewünschte Färbung erteilt werden, und das so hergestellte Leder ist auch ohne zusätzlichen Lacküberzug wasser- und wetterbeständig, färbt nicht ab und ist nicht abreibbar.

Das Verfahren besteht in folgendem:

Rizinusöl wird bei normaler Zimmertemperatur mit einem Farbstoff aus der gerade für das Leder gewünschten Färbung vermengt und die Mischung so lange umgerührt, bis die Masse eine gleichmäßige salbenartige Beschaffenheit angenommen hat. Dieser Masse wird nun unter fortwährendem Rühren Zelluloid in gelöstem dünnflüssigem Zustande ganz allmählich zugesetzt und die Mischung so lange gerührt, bis eine homogene, etwa breiartige Masse entstanden ist. Bei dieser Mischung kommen auf 1 bis 2 Teile Rizinusöl etwa 9 Teile Zelluloid. Als Farbstoffe zur Herstellung der gewünschten Färbung können sowohl Mineral- als auch Anilinfarben verwendet werden. Die Masse kann nach Bedarf durch Zusatz von Amylacetat oder Azeton verdünnt werden.

Die in der beschriebenen Weise gewonnene Mischung wird nun in geeigneter Weise, z. B. mit einer Bürste, auf das Spaltleder aufgetragen und verrieben, ohne daß das Leder irgendeiner anderweitigen Vorbehandlung als dem gewöhnlichen Gerbprozeß unterworfen wird.

Um dem Leder das Aussehen der echten Narbenseite des Oberleders zu verleihen, wird dasselbe mittels bekannter Narbmaschinen nachbehandelt.

Die Lösungsmittel, welche dem fertigen Leder einen unangenehmen Geruch verleihen, werden dadurch entfernt, daß man das fertige Produkt einer Nachtrocknung in einer besonderen Trockenkammer bei etwa 40° C. unterwirft.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Herstellung eines dem Narbenleder gleichenden Lederproduktes aus Spaltleder, dadurch gekennzeichnet, daß Spaltleder ohne Zuhilfenahme einer Zwischenschicht mit einer in geeigneter Weise gefärbten homogenen Mischung aus Rizinusöl und einer entsprechenden verdünnten Zelluloidlösung überzogen wird, worauf das so behandelte Leder in an sich bekannter Weise genarbt und bei etwa 40° C. getrocknet wird.

II. Herstellung eines dem Oberleder gleichenden Leders aus Mittelspaltleder (D. R.-P. 227400 vom 23. Febr. 1908).

Nach dem Verfahren des Hauptpatents wird Spaltleder auf nur einer Seite mit einer Mischung aus gefärbter Zelluloidlösung und einem nicht trocknenden Oel, z. B. Rizinusöl, behandelt, worauf das Leder genarbt und getrocknet werden kann.

Das vorliegende Verfahren bezweckt vor allem, das Leder nicht bloß auf einer Seite, sondern beiderseits mit diesem Gemisch zu behandeln.

Man kann ferner durch Weglassung der Farbzusätze das Leder auch in Naturfarbe herstellen.

Weiter kann man auch von der Narbung des Leders absehen, und man erhält dann ein glattes, oberlederartiges Produkt. In diesem Falle wird zwar auch eine Pressung ausgeführt, aber mittels polierter Platten.

Wendet man niedrige Temperaturen beim Pressen an, so entsteht eine Mattpressung des Leders, wenn man höhere Temperaturen anwendet, eine Glanzpressung. Sowohl Matt- als Glanzpressung können auf einer oder beiden Seiten des Leders erzielt werden.

Es wurde ferner gefunden, daß die Mischung von Rizinusöl und Zelluloidlösung dazu dienen kann, Löcher, die in dem natürlichen Leder vorkommen, nach Aufsetzen eines Lederflickens ohne Anwendung anderer Klebmittel auszubessern, wobei die schadhafte Stelle vollkommen unsichtbar wird.

Alle diese Verfahren haben die Verwendung von Mittelspaltlederschichten zur Voraussetzung.

An Stelle der in dem Patent 225262 beschriebenen Zelluloidlösung können andere Nitrozelluloselösungen in Mischung mit Rizinusöl oder anderen nicht trocknenden Oelen verwendet werden. Den Mischungen werden, wenn man farbiges Leder haben will, Anilin-, Pigment-, Mineral-, Metall- oder Bronzefarben zugesetzt.

Der industrielle Wert der Erfindung liegt besonders in der Galanterielederindustrie. Es werden z. B. heute Portemonnaies, Brieftaschen und dergl. vielfach aus dünnen Oberlederschichten hergestellt, welche mit ihren rohen Seiten gegeneinandergeklebt werden, um zu beiden Seiten der Brieftasche usw. dgl. ein schönes Aussehen und eine beiderseits egale Ober- und Unterseite zu erzielen. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß man zwei Oberlederschichten verwenden muß, die sich mit der Zeit auseinander lösen. Dagegen besteht hier der Vorteil darin, daß ein einheitlicher Lederkörper aus der zweiten, dritten oder vierten Spaltschicht, welcher zu beiden Seiten als Oberleder verarbeitet ist, zur Herstellung von Galanterie- und Luxuswaren verwendet werden kann. Die aus solchem Leder erzeugten Gegenstände sind von besserer Beschaffenheit, dauerhafter und billiger als jene.

Die nach vorliegendem Verfahren behandelten Leder bedürfen keiner Nachbehandlung durch Glanzappretur, Lacküberzüge, Einfettung oder dergl., und sind außerdem wasserwiderstandsfähig, können also, ohne Schaden zu erleiden, abgewaschen werden.

Patent-Ansprüche.

1. Weitere Ausbildung des durch Patent 225262 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines dem Oberleder gleichenden Leders aus Mittelspaltleder, dadurch gekennzeichnet, daß ein beiderseits gefärbtes farbiges Leder oder ein beiderseits gefärbtes Matt- bzw. Glanzleder oder ein auf einer oder auf beiden Seiten ungefärbtes farbiges Leder oder Matt- bzw. Glanzleder hergestellt wird.

2. Die Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf Leder, dessen schadhafte Stellen mit Lederflicken versehen sind.

3. Der Ersatz der im Patent 225262 genannten Zelluloidlösung durch andere Nitrozellulose enthaltende Mischungen oder Lösungen.

III. Herstellung eines dem Oberleder gleichenden Leders aus Spaltlederabfällen (D. R.-P. 227401 vom 6. März 1908).

Bei der Spaltlederfabrikation entstehen Abfälle, welche nur für geringwertige Zwecke benutzt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß diese Spaltlederabfälle zur Herstellung eines Ersatzes für Oberleder Verwendung finden können, indem man sie nach der Gerbung in an sich bekannter Weise zu Ledertafeln zusammensetzt und diese Tafeln mit der im Patente 225262 angegebenen Mischung aus einer Zelluloidlösung und Rizinusöl, die unter Umständen Farbzusätze, z. B. Anilin-, Pigment-, Mineral- oder Metallfarben (Bronzen) enthält, überzieht und dann eventuell durch Walzen gehen läßt.

Die Tafeln werden dann getrocknet und je nach Bedarf matt oder glänzend gemacht, ohne daß eine Nachbehandlung mit Glanzappretur, Lacküberzügen, Fettstoffen oder dergl. erforderlich wäre.

Dieses Leder läßt sich z. B. zu Handschuhen verarbeiten und ohne Schädigung mit Wasser abwaschen.

Patent-Anspruch.

Ausführungsform des durch Patent 225262 geschützten Verfahrens darin bestehend, daß eine aus gegerbten Spaltlederstücken in an sich bekannter Weise zusammengesetzte Ledertafel in der im Hauptpatente beschriebenen Weise mit einer Mischung von Zelluloid und Rizinusöl mit etwaigen Farbenzusätzen überzogen wird, zum Zweck, aus Lederstücken ein dem Oberleder im Aussehen gleichartiges Leder herzustellen.

Zur Frage der mechanischen Kautschukprüfung. Von Dr. W. Esch, Hamburg. (Mitteilung aus dem Laboratorium Dr. Louis Allen, Hamburg, Kautschuk-Abteil.) Ich stehe wiederholt auf die Tatsache, daß Fabrikanten von Gummiwaren sich ungemein kostspielige Apparate zur mechanischen Kautschukprüfung anschaffen. Diese Apparate sind sorgfältig berechnet, aber sehr oft durch die rein mechanische Bildung sehr irregeleitet werden. Ditmar[1] hat erst kürzlich mit

[1] „Der Kautschuk", Berlin, Juli Springer, Seite 124—129.

Recht darauf hingewiesen, daß nur solche mechanische Kautschukprüfungen Wert besitzen, bei denen Alter und Vorbehandlung der Probestücke gleich sind. Je größer die Unterschiede im Alter und in der Vorbehandlung der Probestücke sind, desto weniger realen Vergleichswert besitzen die daraus ausgeführten mechanischen Ergebnisse. Dittmar wendet sich gegen die Ueberschätzung der mechanischen Prüfungen, wie sie einige Versuchsanstalten betreiben. Ich möchte von der Erörterung dieser Frage vorläufig absehen. Ich gedenke über dieses Thema und über das analoge Thema betreffend chemische Prüfungen der Vorschläge [illegible] erst später zu äußern. Dittmar spricht sich als Resultat dahin aus, daß in erster Linie der Fabrikant von Gummiwaren in der Lage ist, aus eigenen Vergleichsmustern auf Grund eigener mechanischer Prüfungen Nutzen zu ziehen. Zweck meiner heutigen Ausführungen ist es, auf einen bisher allgemein gemachten Kardinalfehler aufmerksam zu machen, den Fehler der Vernachlässigung des Unterschiedes des spezifischen Gewichtes bei den Probestücken. Fassen wir zunächst die Kugel-Abnutzungsprobe nach Martens-Schopper ins Auge. Nehmen wir den Durchmesser der Kugel vor dem Versuch mit 37 mm an und lassen die Kugeln soweit abnutzen, bis der Durchmesser nur noch 5 mm beträgt, so sind 2126 mm³ von der Kugel abgenutzt. Ist das spezifische Gewicht der Kugelmasse nur gerade 1,000, so sind 2125 Gramm abgenutzt. Ist das spezifische Gewicht aber beispielsweise 1400, so sind sogar 2974 Gramm abgenutzt. Bei einem spezifischen Gewicht von 2000 beträgt die Abnutzung 4150 Gramm. Es empfiehlt sich also, nicht die Gewichtsabnahme gleich großer Kugeln zu vergleichen, sondern das abgenutzte Volumen zu ermitteln. Diese Ermittlung ist sehr einfach: denn man braucht nur die gefundene Gewichtsabnahme der Kugeln durch ihr spezifisches Gewicht zu dividieren. Dies gilt für jede beliebige Form der Abnutzungsprobestücke. Nehmen wir beispielsweise bei der Abschleifung in Smirgelpulver nach Clayton Beadle und Stevens einen durchlochten Zylinder, der anfangs 22 mm Durchmesser, nach dem Versuch jedoch nur noch 25 mm Durchmesser hat und 20 mm hoch ist, so ergeben sich bei einem spezifischen Gewicht von 1000 nur 2,235 Gramm Abnutzung, bei 1400 spezifischem Gewicht schon 2,988 Gramm und bei 2000 spezifischem Gewicht 3,268 Gramm Abnutzung. Nun sind in Gummiwarenfabriken ganz besonders beliebt Abnutzungsproben an Velo- und Auto-Laufdecken. Diese Decken bestehen stets aus mehreren Schichten, namentlich die großen Formate von Auto-Decken. Hier ist natürlich nicht das Durchschnittsgewicht u. sachgemäß ähnlicher Gewebe-Einlagen, sondern das separate spezifische Gewicht der eigentlichen Lauffläche maßgebend. Bei Benutzung gleicher Rollenformen für die Testerlinde ist das Anfangsvolumen leicht gleich zu erhalten. Man ermittelt dann die Probestücke in Nachahmung der praktischen Gebrauchsverhältnisse in genau gleicher Weise auf die Laufmaschine, ermittelt nach dem Versuch den Gewichtsverlust und dividiert ihn durch das spezifische Gewicht der Lauffläche. So erhält man das abgenutzte Volumen. Bei allen Abnutzungsversuchen hat man natürlich ganz besonders darauf zu achten, daß das Anfangsvolumen der zu vergleichenden Proben gleich ist. Je geringer die Anfangsoberfläche ist, desto weniger Angriffsfläche ist dem abnutzenden Mittel dargeboten. Die Rolle tritt auf der Martens-Schopper-Maschine werden bei längerer Ausdehnung der Versuche immer dünner. Das ist auch ganz natürlich. Wenn eine Probe sich nun zu Anfang rasch abnutzt, so bekommt sie schon rasch eine kleinere Angriffsfläche und nutzt darum in gleichen Zeitintervallen entsprechend weniger ab. Bei den Abnutzungsproben nach Martens-Schopper und nach Clayton Beadle und Stevens ist es also ratsam, die Unterschiede in der Angriffsoberfläche durch möglichste Abkürzung des Versuchs möglichst gering zu machen. Bei den Fabrik-Versuchen auf Laufmaschinen für Rollendecken liegen die Verhältnisse günstiger, weil sich zwar infolge der Abnutzung das Durchmesser des Reifens verkleinert, aber dafür die auf das Abnutzungsrad drückende Lauffläche bei fortschreitender Abnutzung breiter wird. Diese Verbreiterung ist so beträchtlich, daß eine fortschreitende Vergrößerung der Angriffsfläche und damit eine sich steigernde Abnutzung eintritt, genau entsprechend den Verhältnissen in der Praxis. Je länger man also den Test aus der Laufmaschine für Rollendecken ausdehnt, umso deutlicher werden die Unterschiede ungleichwertiger Probestücke zu Tage treten. Sehr merkliche Unterschiede ergeben sich bei Abnutzungsversuchen, wenn ein Probestück eine glatte Oberfläche besitzt als ein anderes. Wenn man beispielsweise das sogenannte Normalstück für den Vergleich in einer besonderen Form darstellt und möglichst, wie durch Einpudern mit Magnesia, alle an Stelle von Talkum eine vorzüglich glatte und widerstandsfähige Oberfläche erzeugt, während man das mit dem Normalstück zu vergleichende Stück zum Beispiel durch Ausbohren und Abschleifen in die vergleichbare Form bringt, so ist das Normalstück von vornherein günstiger gegen Angriff gestellt. Es kommt noch hinzu, daß bekanntlich die Wärmeübertragung von Kautschukmischungen nicht bei allen ebenmäßig je nach der Mischung sehr verschieden ist. Wenn auch die Vulkanisationszeiten gleich wären, so kann der Vulkanisationseffekt bei einem ausgebohrten und abgeschliffenen Probestück recht merklich von dem Vulkanisationseffekt bei einem in gleiche Form gebrachten Normalstück verschieden sein. Ganz besonders betonen möchte ich, daß die Güte eines Gummiwaren durchaus nicht ohne weiteres der Abnutzungsqualität proportional ist. Gerade dieser Grundirrtum erleichtert aber noch recht leicht bei Beurteilen und größeren Submissionsergebnissen vorherrschend zu sein. Um dieses der Schriftleitung dieser Zeitschrift recht klar zu demonstrieren, überreiche ich ihr zwei Muster, bei denen die Mischungen gleichen Kautschuk-, Schwefel- und Mineralienprozentsatz besitzen, auch gleich lange unter der gleichen Presse in Eisenrahmen vulkanisiert waren. Beiläufig erwähnt enthält die fast schwarze harte Probe mit dem ausgesprochenen brandigen Geruch überheizten und zu hoch vulkanisierten Gummis 40% Magnesia usta, die hellgraue, tadellos elastische Probe mit noch deutlich erkennbarem Geruch des Massai-Niggers-Kautschuks statt dessen 40% Aluminit. Die erste dieser Proben ist noch als wenig unterwulkanisiert gehalten, da der betreffende Gummiwarenfabrikant sich nur streng an eine schablone Vorschrift zwecks Demonstration in einer Fehlerausschreibungsliste zu halten hatte. Nun zeigt die schwarze brandige Probe sowohl eine viel höhere Zerreißfestigkeit wie auch eine viel geringere Abnutzungsqualität im Vergleich mit der weichen Probe. Die fraglichen Mischungen sind nicht sehr abweichend von gebräuchlichen Feuerwehr-Vollgummischlauchmischungen. Trotz der geringeren Reiß- und größeren Abnutzungsziffern ist die helle weiche und elastische Probe von größerer Güte, sie ist für die geforderte Pufferwirkung geeigneter und ist gerade infolge ihres nicht übertriebenen Vulkanisations jahrelang haltbar, während die schwarze steife Mischung schon an dem brandigen Geruch erkennen läßt, daß sie sehr bald „dorbisch" sein wird. Beide Proben sind gleich alt. Beiläufig sei erwähnt, daß die fast schwarze Färbung der Probe mit Antimonsaurer Magnesia eine natürliche Begleiterscheinung bei Mischungen mit großem Kautschukgehalten dieses voluminösen und schwefelnden Füllstoffs ist. Viele Fabrikanten von Gummiwaren scheinen nicht einmal zu wissen, daß kohlensaure Magnesia bei Vulkanisationstemperaturen 5—6% Wasser und Kohlensäure verliert. Die Beliebtheit der kohlensauren Magnesia ist nicht gerechtfertigt.

Die Wirkung der Oxalsäure auf die Zellulose. Von J. F. Briggs. (La Caoutchouc et la Guttapercha, 1913, S. 6736.) Eine Anzahl gebleichter Leinenstoffe waren durch Zufall mit einer Lösung von Oxalsäure beschüttet worden; sie hatten dann lange Zeit im Lager gelegen und als sie herausgenommen wurden, konnte festgestellt werden, daß sie unter der Wirkung der Säure stark gelitten hatten. Es machte sich eine Zone bemerkbar, die vollständig in den Zustand brüchiger Hydrozellulose verwandelt worden war, jedoch war die Schädigung nicht nur in horizontaler sondern auch in vertikaler Richtung fortgeschritten und es hatten mehrere Schichten des Stoffes je nach der Entfernung vom Herde verschieden stark gelitten. Die oberen Stoffschichten reduzierten Fehlingsche Lösung und gaben mit Methylorange stark saure Reaktion; im wässerigen Auszug konnte Oxalsäure nachgewiesen werden. Demnach ist die Schlußfolgerung aus diesen Beobachtungen sehr einfach. Gleich den Mineralsäuren ist die Oxalsäure fähig, selbst bei gewöhnlicher Temperatur Zellulose stark anzugreifen und Hydrozellulose zu bilden, wenn sie nur damit genügend lange Zeit in Berührung ist. Alles dieses würde aber nur von allgemeinem Interesse sein, wenn nicht der eine der Stoffe ganz besondere Eigentümlichkeiten gezeigt hätte. Dem äußeren Ansehen nach erschien er den anderen Stoffen ganz gleich; die Zerstörung der Faser war eine vollkommene und die mit der Oxalsäure in Berührung gewesenen Teile reagierten mit Methylorange. Im wässerigen Auszug des Stoffes konnte jedoch keine Säure nachgewiesen werden; er reagierte neutral und enthielt kein Oxalat, obgleich die Zellulose mit Methylorange saure Reaktion gezeigt hatte. Die Zellulose war also in einen sauer reagierenden, unlöslichen Körper verwandelt worden, dessen Eigenschaften darauf hindeuteten, daß ein Zelluloseester einer zweibasischen Säure vorlag. Diese Vermutungen wurden durch Versuche bestätigt. Die angegriffenen Teile wurden mit einer ätzalkalischen Sodalösung gekocht; dabei färbte sich die Flüssigkeit infolge der Zersetzung der Hydrozellulose gelb und die Prüfung der Lösung ergab reichliche Oxalatmengen. Knecht (7. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1907) hatte gehofft, bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Zellulose in Gegenwart von Dextrin bei gewöhnlicher Temperatur einen Oxalsäureester zu erhalten; er konnte aber nur einen Amidoesterderivat nachweisen und schloß daraus, daß sich die Oxalsäure auf der Faser unter Bildung von Amidoestern zersetzte. Bei den Knechtschen Versuchen war der Stoff nicht angegriffen worden. Es erschien nun interessant, nachzuforschen, unter welchen Bedingungen ein Oxalsäureester erzeugt werden könnte. Dieses Ziel konnte dann auch durch Anwendung gemäßigter Temperaturen schneller erreicht werden. Baumwolle wurde mit einer Oxalsäurelösung gesättigt, ausgedrückt und an der Luft getrocknet; darauf wurde sie in trockenem Zustande mehrere Stunden bei wechselnden Temperaturen auf dem Dampfbade erhitzt. Die angewendeten Bedingungen sind gleich denjenigen, die Girard für die Herstellung der Hydrozellulose mit Schwefelsäure vorgeschrieben hat.

Versuch I. Drei Stücke Stoff werden in eine fünfprozentige Lösung von heißer bleicher Oxalsäure getränkt, sauber ausgedrückt und an der Luft getrocknet. Die Gewichte in trockener Luft wurden notiert und ein Stück zum Zwecke der Bestimmung der Oxalsäuremenge im Stoffe bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Der Feuchtigkeitsgrad wurde aus der Differenz berechnet.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
	g	g	g
Trockene Zellulose	4,851	4,656	4,565
Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2 H_2O$	0,235 (ber.)	0,229 (ber.)	0,228 (ber.)
Feuchtigkeitsgrad	0,321	0,318	0,350
Gesamtgewicht in trockener Luft	5,4 [illegible]	5,2[illegible]3	5,1[illegible]4

Stoffprobe 2 wurde dann 30 Stunden lang bei einer Temperatur von 45—50° erhitzt. Stoffprobe 3 wurde zur Kontrolle bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Die beiden Stoffe wurden dann mit 100 ccm Wasser behandelt und 25 ccm des Extraktes zur Titration verwendet.

	Nr. 2	Nr. 3
	g	g
$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ für 100 ccm	0,186	0,211

Differenz = der in der Hitze gebundenen Oxalsäure = 0,025 g.

Diese beiden Proben (2 u. 3) wurden dann zugleich in eine verdünnte Lösung von Natriumacetat gebracht und sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen, wobei das Wasser zwölf Mal erneuert wurde. Nach dem Trocknen wurden die Stoffe bei niedriger Temperatur verascht und die Alkalität der Asche bestimmt.

	Nr. 2	Nr. 3
Alkalität der Asche $^1/_{10}$ norm. ccm	5	1,2

Differenz 3,8 ccm = gebundenem Natrium in Probe 2

Demnach gebundene Oxalsäure $[Na = C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O]$ 0,048 g = 1 Proz. der Zellulose.

Versuch II. Zwei Stoffproben wurden in eine einprozentige Lösung von Oxalsäure getaucht, ausgedrückt und an der Luft getrocknet. Probe 1 wurde bei 45—50° C 30 Stunden lang erhitzt. Die außerdem der Erhitzungsdauer verschwundenen Oxalsäure wurde in der oben angegebenen Weise berechnet.

	Nr. 1	Nr. 2
	g	g
Trockene Zellulose	5,04	5,04
$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ in 100 ccm Extrakt	0,421	0,627
(ursprünglich vorhandene $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ berechnet)	0,63	0,636

Differenz = der beim Erhitzen verschwundenen Oxalsäure 0,206.

Die beiden Stoffproben wurden auch dieses Mal zusammen gewaschen, jedoch wurde die Ueberführung der Säure in das Natriumsalz unterlassen. Der erhitzte Stoff zeigte eine schwache Neigung zur Hydrolyse des Esters beim Waschen, die durch dreitägige Behandlung mit 4prozent. Alkohol gemildert wurde.

Die Stoffe wurden an der Luft getrocknet und dann in Gegenwart eines großen Ueberschusses Wasser sowie Phenolphtalein titriert.

	Nr. 1	Nr. 2
Für die Titration notwendige Zahl der ccm von $^1/_{10}$ n. Alkali	14,5	0,1

Differenz × 2 gebundene Oxalsäure demnach 14,5 × 2 × 0,0063 g = 0,2 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$

entsprechend 2,2% der Zellulose.

Der jetzt neutrale Teil des erhitzten Stoffes wurde sorgfältig gewaschen und auf dem Wasserbade mit dem Fünffachen seines Gewichts einer einprozentigen Sodalösung eine Stunde lang erwärmt. Die im Extrakt vorhandene Oxalsäure wurde mittels $CaCl_2$ kalzinert gefällt, das Oxalat filtriert, wieder gelöst und dann in Gegenwart von Essigsäure wieder gefällt.

Gefundenes CaO = 0,055 g = 0,123 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ = 1,4% der Zellulose.

Vergleicht man diesen Wert mit dem durch Titration ermittelten, so konstatiert man einen Verlust, der entweder durch die Hydrolyse oder durch eine unvollständige Verseifung verursacht worden sein dürfte.

Versuch III. 5,055 g trockener Stoff wurden wie bei Versuch II mit einer zehnprozentigen Lösung von Oxalsäure getränkt, ausgedrückt, getrocknet und 24 Stunden bei 90° C erhitzt. Das Gewicht der bei der Erhitzung verschwundenen Oxalsäure betrug 0,354 g. Die Probe wurde mit Natriumacetat behandelt und sorgfältig gewaschen. Nach zweistündiger Verseifung mit einprozentiger Sodalösung wurde darin die Oxalsäure gravimetrisch bestimmt.

Gefundenes CaO = 0,160 g = 0,360 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ = 3,7% der Zellulose.

Versuch IV. Um das Maximum von Oxalsäure auf die Fasern zu fixieren, wurden dann 20 g kristallisierte Oxalsäure mit 4 ccm Wasser zusammengebracht und in einer Schale auf einer Flamme geschmolzen. Die Fasern wurden dann in die Säureschmelze eingelegt. Sie erhitzten sich und sogen sich mit geschmolzener Säure. Nun wurden sie 4 Tage lang auf 90° erhitzt. Nach dieser Zeit war der harte Ueberzug vollständig verschwunden. Die Fasern wurden gewaschen und sehr zart. Sie wurden mit Natriumacetat behandelt und sorgfältig gewaschen. Die gebundene Oxalsäure wurde wie vorher durch Verseifung bestimmt.

Gewicht des Hydrozellulose-Natriumoxalat 8,475 g

Gefundenes CaO = 0,099 g = 0,224 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ = 6,4% Oxalsäure.

Diese Versuche zeigen, daß sich Oxalsäure bei aufeinanderfolgender trockener Erhitzung mit Zellulose in kleinen Mengen verbindet, unter gleichzeitiger Bildung von Hydrozellulose. Der Oxalsäureester der Zellulose zeigt während des Waschens eine sehr schwache Neigung zur Hydrolyse, während das Natriumsalz diese Behandlung gut verträgt. Die Bildung eines Ameisensäureesters erscheint unter den angegebenen Bedingungen unwahrscheinlich. Unter den Versuchsbedingungen mit (höheren Temperaturen ist es möglich, daß sich ein Teil der Oxalsäure in Ameisensäure zersetzt hat, die sich aber verflüchtigt. Die Bildung eines Sublimates bei Versuch IV zeigt, daß die Oxalsäure flüchtig ist. Sehr schwierig wurde es sein, eine kleine Menge Ameisensäureester der Zellulose in Gegenwart von Hydrozellulose und Oxalsäure zu ermitteln. Diese Seite der Frage wurde also auf indirektem Wege studiert, indem Ameisensäure direkt auf die Faser gebildet wurde. Der Baumwollstoff wurde mit einer 30proz. Lösung von Oxalsäure in Glyzerin getränkt, ausgedrückt, getrocknet und 24 Stunden auf 90° erhitzt. Am Ende dieser Zeit war die Säure verschwunden. Der Stoff war wenig angegriffen und reduzierte Fehlingsche Lösung nicht in merklicher Weise, während die dem Stoff entzogene Zellulose gebildete Ameisensäure stark reduzierend wirken müßte.

Patentlisten.

Deutschland

Anmeldungen.

22h. C. 23188. Verfahren zur Herstellung von Lacken mit selbständiger Deckkraft aus Acetylcellulose. — Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. — 2. IV. 13.

29b. L. 16334. Leuchtfäden und -bänder. — Georg Jäger, Worms a. Rh. — 24. VII. 12.

29b. E. 16027. Herstellung von dehnbaren Kupferoxydammoniak-Zellulosefäden. — Theodor Eck, Lodz, Rußl. — 3. V. 12.

39b. B. 68142. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen. Zus. z. Anm. B. 68492. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 4. XI. 12.

23b. M. 47463. Verfahren zur Gewinnung von Cumarin (Oenkerit), desgl. und anderen festen Kohlenwasserstoffen aus Mineralölrückständen und Goudron. — Jan Mys, Ai Bosum Holl. — 24. IV. 12.

39a. K. 47769. Verfahren und Maschine zur Gewinnung von Gummi aus gummihaltigen Rinden und anderen Pflanzenteilen. — Fritz Kamglin, Stuttgart. — 8. III. 11.

39b. F. 34996. Verfahren zur Darstellung einer dem Hartgummi ähnlichen Produktes. Zus. z. Anm. F. 35519. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln und Elberfeld. — 21. II. 14.

12o. B. 67351. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 11. VI. 12.

22h. C. 23487. Verfahren zur Herstellung von Lacken mit selbständiger Deckkraft aus Acetylcellulose. Zus. z. Anm. C. 23188. — Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. —

34b. B. 66581. Verfahren zur Herstellung einer als Ersatzstoff für Haarbesen und verarbeitbaren Masse. — Robert Bollig, Stuttgart. — 7. III. 12.

34b. B. 66635. Verfahren zur Herstellung einer als Hartgummiersatz brauchbaren Masse. — Robert Bollig, Stuttgart. — 11. III. 12.

49b. S. 34159. Verfahren, Zellstoff für Stoffe, welche im Wasser gelöst oder suspendiert sind, insbesondere für Lösungen von Farbstoffen und Gerbstoffen aufnahmefähig zu machen. — Karl Pfeifer, Berlin-Steglitz. — 1. VII. 11.

Erteilungen.

22h. 263556. Verfahren zur Herstellung fester elastischer Oxydationsprodukte von Leinöl oder anderen trocknenden fetten Ölen. — Dr. Sigmund Mitscherlich und Dr. Otto Sgorlegi, Sorau. — 30. X. 09.

28b. 263609. Vorrichtung zum Walken und Walzen von Leder, bei der die mit Riemen ausgekehlte und mit ihren Enden nachgiebig angeordnete Walzenunterlage durch die von einem Wagen getragene Walze bei deren Hin- und Hergange gegen ein oberes Druckwiderlager gepreßt wird. — Ottilie Voß, Neumünster i. H. — 23. V. 12.

Gebrauchsmuster.

39a. 563158. Mitnehmer für Vulkanisier-, Trocken-, Lackier- und dgl. Öfen. — Vulkanisier-, Trocken- und Lackieröfen-Fabrik Walter Hoffmann, Berlin. — 26. VI. 14.

Verantwortlich für die Schriftleitung: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. September 1913 | [illegible] Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26 | 3. Jahrgang Nr. 19

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber die Löslichkeit der Nitrozellulosen in Aethylalkohol.

Von Dr. H. Helwert, Zürich.

Seit langer Zeit schon gilt der Stickstoffgehalt einer Nitrozellulose für ihr wichtigstes Merkmal, man hielt ihn für ausreichend, um eine bestimmte Nitrozellulose zu charakterisieren. Je tiefer man aber in die Chemie dieser merkwürdigen Verbindungen eindringt, um so mehr zeigt es sich, daß der Maßstab, mit dem wir jene feineren Differenzierungen, die sich besonders häufig dem Nitrozellulose-Industriellen bemerkbar machen, in exakter Weise zum Ausdruck bringen möchten, noch nicht gefunden ist. Der Maßstab des N-gehalts erweist sich als viel zu grob und deshalb hat auch die Wissenschaft jener Schwierigkeiten noch nicht beizukommen vermocht, die Industrie leidet gelegentlich darunter. Ich habe deshalb vor einigen Monaten in der „Kolloidzeitschrift“ (1913, Heft 1) darauf aufmerksam zu machen gesucht, daß vielleicht die „Viskosität“ berufen sein könnte, diese Lücke auszufüllen. Es war mir daran gelegen, die Diskussion darüber in Fluß zu bringen, noch mehr aber meine Betrachtungen zu systematischen Untersuchungen und eingehenden Betrachtungen anzuregen. — Unter einem gleichen Gesichtspunkt erlaube ich mir diesmal die Frage nach der Alkohollöslichkeit der Nitrozellulose aufzurollen.

Es ist eigentlich recht wunderlich, wie wenig darüber in der Literatur zu finden ist. Ueber die Löslichkeit der Nitrozellulose in Alkohol wissen wir beinahe nichts, indem das Meiste, was in der Literatur verhanden, sich auf die Löslichkeit der Nitrozellulosen in einem Gemisch von Aether und Alkohol bezieht. Kürzer und besser läßt sich wohl der Stand unseres Wissens in dieser Frage nicht zusammenfassen, als es Schwalbe getan hat, dessen Worte hier wiedergegeben zu werden verdienen:

„Das wichtigste Lösungsmittel für Nitrozellulosen ist ein Aetheralkoholgemisch. Verminderung des Alkohols erschwert aber die Löslichkeit weit mehr als die Verminderung der Aethermenge. Der Alkohol ist also der wichtigere Teil des Lösungsgemisches. Doch kann man nicht den Aether durch Alkohol ersetzen. Zwar lösen sich die Nitrozellulosen teilweise in absolutem Alkohol, aber es existieren Nitrozellulosen, z. B. eine in Alkohol völlig lösliche Dekanitrozellulose, die in absolutem Alkohol nur zu 1,3 pCt. löslich ist.“

Daß in der Fabrikation des Zelluloids der Alkohol zum Trocknen der Nitrozellulose in Vorschlag und zur Anwendung gekommen ist, verdankt er dem Umstande, daß man ihn als Nichtlösungsmittel zu betrachten gewohnt war. Dieser Glaube hat manche unliebsamen Erscheinungen im Betriebe übersehen lassen, die sicher schon lange öffentlich zur Sprache gekommen wären, wenn nicht eben jene ganz allgemein gewordenen, enormen Preissteigerungen des Alkohols seiner Verwendung so starken Abbruch getan hätten. Bekannt ist ja, wie schwer es dem Zelluloidfabrikanten in Frankreich gemacht wird, das Trocknungsverfahren der Nitrozellulose mit Alkohol anzuwenden, auch in Deutschland hat das neue Branntweinsteuergesetz der Verwendung von Alkohol fast unüberwindliche Schranken gesetzt, neuerdings auch in Japan, wo innerhalb von kaum zwei Jahren die Alkoholpreise aus noch anderen Gründen um über 100 pCt. gestiegen sind. — Da nun die Frage von der Alkohollöslichkeit der Nitrozellulosen vom technischen Standpunkt aus von Bedeutung erschien, so habe ich mir die Aufgabe gestellt, alles, was mir darüber bekannt geworden ist, zusammenzustellen und mit dem, was ich in eigener Betriebsarbeit erfahren habe, zu vergleichen und beides einer kritischen Prüfung zu unterziehen, soweit das mir eben möglich war.

Systematische Untersuchungen über die Löslichkeit der Nitrozellulosen in Alkohol fehlen noch ganz. Man ist in der Literatur auf kurze Bemerkungen angewiesen, die rein zufälliger Natur und überdies recht spärlich sind. Die ersten Bemerkungen in dieser Richtung stammen wohl von Abel, dem Altmeister der Sprengstoffindustrie. Bei einer Vergleichung von Schießbaumwolle verschiedener Herkunft in der Sprengstoffabrik von Waltham Abbey fand er heraus, daß ein ganz kleiner Teil davon in Alkohol löslich war. In seinen „Untersuchungen über Schießbaumwolle“[1] bemerkt er darüber folgendes:

„In konzentriertem Zustande ist diese alkoholische Lösung von hellgelber Farbe. Beim Eindampfen hinterließ sie einen gelben, amorphen Rückstand, der in Am-

[1] Herausgegeben von Dr. H. Pleus, Verlag von Friedländer & Sohn, Berlin, 1907, p. 31 und p. 44.

moniak und Soda fast ganz löslich ist. Die neutrale Lösung liefert mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge. Beim Erhitzen der Substanz mit Kalilauge wird Ammoniak entwickelt. Beim allmählichen Erhitzen auf Platin oder Löschpapier schmilzt die Substanz zuerst und brennt dann schnell ab.[1])

Zusammenfassend bemerkt er, daß bei der Herstellung von Nitrozellulosen in fabrikatorischem Maßstab nach dem Verfahren von Lenk immer eine kleine, mit der Qualität der Baumwolle wechselnde Menge von Substanzen erhalten wird, die in Alkohol löslich sind. Sie betragen etwas weniger als 1 pCt., haben Säureeigenschaften und bestehen der Hauptsache nach, wenn nicht ganz, aus Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf harzartige oder andere Körper, welche die Baumwollfaser in sich einschließt. — Es darf nicht vergessen werden, daß Abel in seinen Untersuchungen nur mit den höchst nitrierten Schießbaumwollen zu tun hatte und daß ihm deshalb die Vorstellung des Alkohols, unter Umständen auch als Lösungsmittel für Nitrozellulosen zu wirken, recht fern liegen mußte. Offenbar sah er im Alkohol ein vortreffliches Mittel, um die bei der Nitrierung entstehenden, löslichen Beimengungen auszuscheiden und allenfalls näher zu charakterisieren, und es darf wohl angenommen werden, daß ihm damals die Rolle des Alkohols als eines Lösungsmittels für Nitrozellulosen nicht wenig überrascht haben würde.

Vielleicht war Eder einer der ersten, der die Existenz alkohollöslicher Nitrozellulosen wahrnahm. Nach ihm sind „Tetranitrozellulosen" in absolutem Alkohol unlöslich, während „Di- und Trinitrozellulosen" sich in Alkohol lösen. Eine Trennung ist ihm aber nicht gelungen. Nach Lunge und Weintraub[2]) sind diese alkohollöslichen Stoffe in Aether unlöslich und liegen zwischen 163 und 188 ccm NO. Sie wurden erhalten, wenn man Zellulose mit geringen Mengen von konzentrierter Schwefelsäure verrieb und dann eine Nitriersäure (3 : 1) hinzufügte.

Seither ist in der chemischen Literatur gar oft noch das Rätsel aufgetaucht von alkohollöslichen Nitrozellulosen, so daß C. Piest in seinem Buch über „Die Zellulose" 1910 den Stand dieser Frage dahin zusammenfassen konnte, daß bei gleicher Menge an gebundenem Zellulose und bei gleichem Stickstoffgehalt die Nitrozellulose bald in Aetheralkohol und in Alkohol unlöslich, oder in Aetheralkohol löslich, dagegen in Alkohol unlöslich, und bald in Aetheralkohol und Alkohol löslich sein kann.[3]) Wenn wir also beobachten wollten, Alkohollöslichkeit und Nitrierungsstufe miteinander in Beziehung zu bringen, so ließe sich — so wie die Dinge heute stehen, nur sagen, daß die höchsten Glieder der Nitrozellulosereihe, die Schießbaumwollen in reinem Zustande aller Annahme nach in Alkohol unlöslich sind, daß aber bei den übrigen Gliedern, den Kollodiumwollen, in dieser Hinsicht die denkbar größte Mannigfaltigkeit herrscht.

1. Alkohollöslichkeit und Reinheit der Nitrozellulose.

Während nun manche Forscher geneigt sind, den Grad der Alkohollöslichkeit einer Nitrozellulose als ein Kriterium für die chemische Reinheit eines Nitrozellulosetypus anzusehen, so hegen andere Forscher wieder ganz die gegenteilige Ansicht. C. Piest erhielt z. B. aus Baumwolle mit einer Nitriersäure von 18—20 pCt. Wasser eine Nitrozellulose von 11,11 pCt. N, die in Alkohol völlig löslich war. Er spricht sie als Tetranitrozellulose an und sieht in ihrer Löslichkeit in Alkohol ein Anzeichen dafür, daß man es mit einem einheitlichen Körper zu tun hat.[3])

[1]) Z. f. angew. Chemie 12, 447 (1899); vgl. Schwalbe, p. 273.
[2]) P. 137. Ferd. Enke, Stuttgart.
[3]) P. 138. l. c.

C. Worden[1]) setzt die Unlöslichkeit aller Nitrozellulosen durchweg voraus, wenn er sagt, daß bei großer Alkohollöslichkeit einer Nitrozellulose immer entweder die Reinheit des Alkohols oder die Reinheit der erhaltenen Nitrozellulose in Zweifel zu ziehen sei. Er behauptet sogar, daß eine genauere Untersuchung immer und in allen Fällen, wo eine hohe Löslichkeit in absolutem Alkohol oder absolutem Aether konstatiert wurden, imstande gewesen sei, zu zeigen, daß statt reiner Nitrozellulosen Nitrohydro- oder Nitrooxyzellulosen vorgelegen hätten oder auch Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf depolymerisierte Zellulosemoleküle.

Das Tatsachenmaterial ist viel zu klein, um entscheiden zu können, wer Recht hat. Die Wahrheit wird wohl in der Mitte liegen und die endgültige Auffassung wird wohl in einem Kompromiß zu bestehen haben. Wordens Bemerkungen tun Gutes, wenn sie den Zweck haben, zu äußerster Selbstkritik anzuspornen, aber als Glaubensartikel aufgefaßt, würden sie viel eher geeignet sein, uns von der Wahrheit abzulenken. Es gibt wirklich Nitrozellulosen von verhältnismäßig hoher Löslichkeit in reinem Alkohol, bei denen aber unmöglich eine so vollständige und hochgradige Umwandlung in Nitrohydro- und Oxynitroverbindungen angenommen werden kann. Es wäre ja überdies sehr gut, wenn die Sache so wäre, wie Worden es sich denkt. Es müßte möglich werden, mit Hilfe der Löslichkeit in Alkohol reine Nitrozellulosen von ihren Hydro- und Oxyverbindungen zu trennen und quantitativ zu bestimmen, mit welcher Methode sich auch ein Rückschluß gestatten ließe, ob bei der Wahl des Rohmaterials ein Papier oder eine Baumwolle von bestimmter Sorte für diesen oder jenen Zwecke in der Industrie verwendet werden darf oder nicht. Daß Worden Recht behielte, könnte also nur sehr erwünscht sein.

Und gerade diese Bemerkung Wordens hat uns veranlaßt, den Anteil jeder einzelnen Operation festzustellen, der auf das Löslichwerden der Nitrozellulose in Alkohol von Einfluß ist. Wir werden jeden dieser Faktoren für sich der Reihe nach hier einer kurzen Besprechung würdigen.

1. Einfluß des Bleichgrades der Nitrozellulosen. In der schon erwähnten „Zellulosechemie" von C. Piest[2]) finden wir den Satz, daß die Löslichkeit der Nitrozellulose in absolutem Alkohol zunimmt, je stärker die Baumwolle gebleicht ist. Ich hatte Gelegenheit, selbst an einem bestimmten Fall die Bestätigung dieser Regel zu erleben.

Ich nitrierte einst im Laboratorium eine kleine Probe japanischen Zigarettenpapiers mit einer bestimmten Säuremischung vom spez. Gew. 1,608 bei 15°. Die Farbe des Papiers war blendend weiß, zog fast ins bläuliche und es erwies sich als stärkefrei. Das Papier war bestellt aus „white stockings and rags" und war daher stark gebleicht. Die resultierende Nitrozellulose zeigte 10,75 pCt. N und war schneeweiß. Nur 2,8 g dieser Nitrozellulose standen mir zur Verfügung. Sie sollten zu Löslichkeitsuntersuchungen einige Stunden lang mit 100 cc Alkohol in der Hitze behandelt werden, lösten sich aber beim Kochen mit Alkohol zu meinem größten Erstaunen zusehends dann nahezu bis auf ganz geringe Mengen feinster Fäserchen auf. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer steifen, wasserklaren Gallerte. Da sich die Löslichkeit nicht auf einen absoluten Alkohol bezog, sondern auf einen sog. 95prozentigen vom spez. Gew. 0,825, wie er zu technischen Zwecken gebraucht wird, so wurde mit demselben Alkohol ein Kontrollversuch gemacht an einer ganz gleich nitrierten Nitrozellulose mit ungebleichtem und nun reinem Baum-

[1]) E. Ch. Worden, Nitrocellulose Industry 2 vol. London, 1911 (p. 193).
[2]) P. 157.

weiße hergestelltem Papier. Die resultierende Nitrozellulose unterschied sich nur ganz wenig von der ersten im N-gehalt, war aber ziemlich gelb. Die Untersuchung der Löslichkeit ergab, daß auch diese Nitrozellulose etwas, immerhin aber ganz unvergleichlich viel weniger löslich war, als die erstere.

Dieser Fall zeigte mir deutlich, wie stark die Alkohollöslichkeit einer Nitrozellulose abhängig ist von der Natur des angewandten Zellstoffes und es stand zu erwarten, daß sie auch von der Art der Behandlung der Nitrozellulose nach der Nitrierung, also vom Bleichprozeß abhängig sein würde. Aus diesem Grunde wurden von nun an regelmäßig Löslichkeitsbestimmungen von Betriebsprodukten eingeführt. Die betreffenden Nitrozellulosen waren fertig ausgewaschen. Die Bestimmungen geschahen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ohne Anwendung von Wärme durch dreistündiges Stehenlassen von 3 g Nitrozellulose in 150 cc Alkohol (95 pCt.) unter häufigem Schütteln.

Ein Auszug aus den Betriebsergebnissen ergab folgende Resultate:

Datum	Lösl.	Datum	Lösl.
7. Mai 1912	8,85 pCt.	22. Mai 1912	9,44 pCt.
12. „	13,33 „	23. „	10,73 „
15. „	12,44 „	24. „	10,68 „
16. „	12,03 „	25. „	9,44 „
17. „	12,47 „	26. „	7,11 „
18. „	4,51 „	27. „	6,93 „
20. „	6,85 „	28. „	7,69 „
21. „	7,95 „	29. „	5,90 „

d. h. von 100 g Nitrozellulose in getrocknetem Zustande sind in der Kälte bei dreistündigem Stehenlassen z. B. 8,85 g löslich usw. Wie stark die Löslichkeit der Nitrozellulosen in Alkohol von ein und derselben Stärke und Beschaffenheit variiert, zeigt auch diese kleine Zusammenstellung, trotzdem sich alle Nitrozellulosen im N-Gehalt nur sehr wenig voneinander unterschieden. Auch hier ließ sich die Regel eines Zusammenhangs zwischen Löslichkeit und Bleichung im obigen Sinne erkennen, aber doch nur mit unbefriedigender Deutlichkeit, was den Schluß gerechtfertigt, daß noch andere Einflüsse den starken Wechsel in den Alkohollöslichkeiten bedingen müssen.

2. Einfluß der Nitriersäure. C. Kiest[1]) hat gefunden, daß um so mehr Ester der Oxyzellulose während der Nitrierung zu einer Kollodiumnitrozellulose entstehen, je größer der Wassergehalt der Nitriersäure ist. Und wenn wir uns der Erklärung Worden wieder erinnern, so kommt man zu Versuchung hinzuzufügen — „und um so löslicher wird das Produkt in absolutem Alkohol". Wie wir gesehen haben, geht Worden von der Annahme aus, daß Nitrooxy- und Nitrohydrozellulosen leichter löslich sind als die reinen Nitrozellulosen, was allerdings für die entsprechenden Verbindungen der Kollodiumstoffe erst noch zu beweisen ist. Wir werden zwar später sehen, daß diese Annahme viel für sich hat, beruhen doch gerade darin bestimmte Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Nitrozellulosen — allerdings in Ätheralkohol. Außerdem haben Bull und Kleyn[2]) für die hochnitrierten Hydro- und Oxynitrozellulosen bereits gezeigt, daß ihre Löslichkeit durchweg höher ist als bei den reinen Nitrozellulosen. Allerdings beziehen sich die Angaben der beiden Autoren wiederum auf die Löslichkeit in Ätheralkohol; andere Lösungsmittel haben sie nicht ausprobiert.

[1]) P. 145. (l. c.)

[2]) Zt. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, Jahrg. 2, 386 ff. (1907).

Neben der Zusammensetzung der Nitriersäure kommt auch

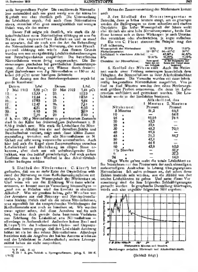
3. der Einfluß der Nitriertemperatur in Betracht, denn je höher letztere steigt, um so günstiger werden die Bedingungen zu einer schnellen und starken Oxydation. Ein hoher Wassergehalt der Säure wirkt also ähnlich wie eine hohe Nitriertemperatur, beide Einflüsse können sich in ihren Wirkungen je nach Umständen verstärken oder abschwächen, ja sogar aufheben. Ein von C. Piest stammendes Beispiel mag den Fall erläutern.

Wassergehalt der Nitriersäure	16 %	20,5 %	19,8 %
Nitriertemperatur	15—20° C	34—40° C	50° C
Löslichkeit in absolutem Alkohol	—	47,36 %	94,32 %
N %	12,36 %	12,28 %	12,13 %
Charakter der Nitrozellulose	Vorwiegend Ester der reinen Zellulose	In der Hauptsache aus Estern der Oxyzellulose bestehend	

4. Einfluß der Nitrierzeit. Auch die Nitrierzeit wurde einer Prüfung unterzogen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Nitrozellulosen in ihrer Alkohollöslichkeit zu beeinflussen. Die Versuche wurden mit einer fabrikmäßig hergestellten Nitrozellulose ausgeführt. Von je fünf zu fünf Minuten wurden dem einen Nitrierungsstoff größere Proben entnommen, die dann im Laboratorium stabilisiert und getrocknet wurden. Die Löslichkeit wurde in der Siedehitze bestimmt.

Nitrierzeit	Alkohollösl. des 1. Musters Prozent	Alkohollösl. des 2. Musters Prozent
5 Minuten	51,2	69,5
10 „	—	64,8
15 „	61,16	76,8
20 „	63,2	—
25 „	52,6	—
30 „	45,2	70,0
40 „	69,8	—
45 „	71,2	88,7
50 „	42,1	—
55 „	44,5	—
60 „	43,8	63,0
1½ Stunden	—	57,7
6 „	—	37,2
24 „	—	14,0

Obige Werte geben nicht die totale Löslichkeit an. Sie bezeichnen nur den Prozentsatz der nach einmaligem mehrstündigem Ansetzen in Lösung übergegangenen Nitrozellulose. Ich nahm indessen an, daß schon diese Zahlen imstande sein würden, mir ein Abbild von der totalen Löslichkeiten zu geben. Und unter dieser Voraussetzung sind die hier folgenden Schlußfolgerungen gemacht worden. In graphische Darstellung übertragen, würde sich also ungefähr folgendes Bild ergeben:



Nitrierzeit in Minuten und Stunden.
Beziehungen zwischen Nitrierzeit und Alkohollöslichkeit.

(Schluß folgt.)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

Von [illegible]

II. Teil — Die Prüfungen der Roh- und Fertigfabrikate.

Die erst seit kurzer Zeit zu einem eigentlichen Industriezweig gewordene Anfertigung von Ballon- und Aeroplanstoffen, die noch vor wenigen Jahren nebensächlich betrieben wurde, hatte die Fabrikanten plötzlich vor ganz neue Aufgaben gestellt. Diese zu lösen ist der Industrie, besonders der deutschen, hauptsächlich dadurch in so vorzüglicher Weise gelungen, daß man sich nicht nur mit der technischen Herstellung befaßte, sondern sich auch mit der wissenschaftlichen Prüfung eingehend beschäftigte. Es sind denn auch in kurzer Zeit eine Reihe Prüfungsverfahren und Apparate ausgearbeitet und konstruiert worden, die eine Ermittlung der wichtigsten Eigenschaften der Ballon- und Aeroplanstoffe auf mechanische, chemische und physikalische Weise gestatten.

I. Gewebe. Die zur Herstellung von Geweben benutzten Faserstoffe zerfallen in zwei Gruppen: in „Pflanzenfasern" und „tierische Fasern". Zu den Pflanzenfasern gehören Baumwolle, Hanf, Jute, Lein (Flachs) und Nessel (Chinagras, Ramie). Die tierische Faser ist durch Seide und Wolle vertreten.

Die Unterscheidung der tierischen von der pflanzlichen Faser kann in folgender in der Tabelle angegebenen Weise geschehen.

Tabelle I

Reagens	Tierische Faser	Pflanzenfaser
Verbrennen	Riecht beim Verbrennen nach verbranntem Horn, [illegible] außerhalb der Flamme, alkalische Dämpfe	Verbrennen rasch auch außerhalb der Flamme, [illegible] saure Dämpfe
Natronlauge von [illegible] (Vol. Gew. 1,05 bis 0,[illegible])	Lösung beim Kochen. Die Lösung von Wolle wird durch Nitroprussidnatrium [illegible] gefärbt. Durch [illegible] schwarzer Niederschlag	Kaum angegriffen
Konzentrierte Salpetersäure	Gelbfärbung in der Wärme	Bleiben farblos
Nitriersäure (gl. Vol. conc. HNO_3 und H_2SO_4)	Seide wird gelöst, Wolle gelb bis braun	Farbe und Struktur unverändert, nach dem Trocknen [illegible] (Schießbaumwolle)
Chlorzinklösung 60° Bé	Seide löst sich bei 100° [illegible] Wasser [illegible] der Lösung wieder gefällt, Wolle nicht angegriffen	Ohne Einwirkung
Kupferoxydammoniaklösung	Seide wird gelöst, Wolle nicht	Flachs, Baumwolle [illegible] werden allmählich gelöst
Zinnchlorürlösung durch Ammoniak gefällt	Nach dem Erwärmen und Ausspülen des festen [illegible] mit Wasser Rotfärbung	Keine Einwirkung bei gleicher Behandlung
Alkoholische Lösung von α-Naphthol [illegible]	Die Probe wird mit etwas Wasser, ein paar Tropfen der Lösung, dann mit conc. H_2SO_4 versetzt	
	Die Flüssigkeit wird gelblich gefärbt, Seide löst sich auf	Tiefviolette Färbung; die Faser löst sich nicht auf

Für Ballon- und Aeroplanstoffe kommen von den genannten Fasern hauptsächlich Baumwolle, Lein und Seide in Betracht. Lein ist die zum Spinnen vorgerichtete Bastfaser der Leinpflanze. Die nicht ganz reifen Pflanzen werden ausgerissen und getrocknet, alsdann durch eiserne Kämme hindurchgezogen und auf diese Weise von Samenkapseln und Seitenästen befreit. Durch Rotten oder Rösten, d. h. durch einen Gärungsprozeß lockert man die Bastfasern, und zwar geschieht das Rösten teils durch Einsenken der Flachsbündel in Wasser, teils auch durch Dampf oder warmes Wasser. Hierauf geschieht die Lösung der Fasern vom Holze durch das Brechen, d. h. der holzige Stengel wird durch Behandeln mit Hämmern, stampfen, Hackenmessern oder gerieften Walzen zerbrochen. Durch das Schwingen (Abschaben) und Hecheln endlich trennt man den zerschlagenen Stengel (Werg) von den Flachsfasern, die verspounen die Leinwand darstellen und für Aeroplanstoffe Verwendung finden. Die Länge der Faser schwankt zwischen 200—400 mm, die Breite zwischen 0,012 bis 0,026 mm.

Die natürliche Seide ist der Kokonfaden des Maulbeerseidenspinners. Zum Abhaspeln des Fadens vom Kokon erweicht man den die Windungen zusammenklebenden Leim kurze Zeit durch siedendes Wasser und haspelt die Fäden von 4—18 Kokons zusammen ab, durch den vom Wasser erweichten Seidenleim werden die Einzelfäden beim Trocknen zu einem einzigen starken Faden zusammengeklebt.

Die chemische Zusammensetzung der Seidenfasern in rohem Zustande besteht aus etwa 66% eigentlicher Seidensubstanz, welche man Fibroin nennt, und aus dem die Seidensubstanz umhüllenden Seidenleim. Der durchschnittliche Wassergehalt der Seide beträgt 11%; da dieselbe aber bis 30% ihres Gewichtes an Wasser aufnehmen kann, ohne naß zu erscheinen, so ist die Wasserbestimmung für den Seidenhandel von großer Wichtigkeit. Dieselbe geschieht in sogenannten Konditionierapparaten. In allen für den Seidenhandel wichtigen Plätzen befinden sich Konditionieranstalten, welche die Wasserbestimmung der Seide mittels der Konditionierapparate erledigen.

Von der natürlichen Seide ist die künstliche Seide zu unterscheiden, die für Ballonstoffe keine Verwendung finden kann und darf. Gewöhnlich bezeichnet man, was man heute als Kunstseide bezeichnet, aus Zellulose oder Derivaten der Zellulose; sie ist also eigentlich der Baumwolle näher verwandt, als der Seide, welche aus Fibroin, einem eiweißartigen Körper besteht. Sehr wichtig sind daher die Methoden zum Nachweis von künstlicher Seide in Geweben. Eines der sichersten Unterscheidungsmittel der künstlichen Seide von natürlicher Seide (oder auch merzerisierter Baumwolle) in Geweben ist folgendes: Man erhitzt den zu prüfenden Stoff 10 Minuten lang auf 200°. Nach dieser Zeit ist die Kunstseide wohl noch ihrer Struktur nach vorhanden, aber gänzlich verkohlt, so daß sie bei dem Berühren zerfällt. Baumwolle, Wolle und Naturseide sind dagegen unverändert geblieben; sie zeigen kaum die Spur einer Bräunung oder Schwächung. Reibt man das erhitzte Gewebe, nachdem es genügend abgekühlt ist, so wird alle Kunstseide als Staub entfernt und man kann durch Vergleich mit einer ursprünglichen Probe des Gewebes ganz genau bestimmen, welche und wieviele Fäden aus Kunstseide bestanden. Bei den einzelnen kunstseidenen Effektfäden lassen sich auf diese Weise mit großer Leich-

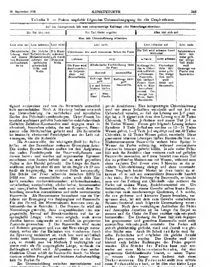


Tabelle II. — Pinkus empfiehlt folgenden Untersuchungsgang für alle Gespinstfasern

<table>
<tr><td colspan="11">Auf das Fasergemisch läßt man zehnprozentige Kalilauge oder Natronlauge einwirken</td></tr>
<tr><td colspan="3">Ein Teil löst sich</td><td colspan="5">Ein Teil bleibt ungelöst</td><td colspan="3">Alles löst sich auf</td></tr>
<tr><td colspan="11">Man läßt Chlorzinklösung einwirken</td></tr>
<tr><td>Löst sich rasch</td><td>Löst schwer</td><td>Löst nicht</td><td colspan="5">Löst sich</td><td colspan="2">Löst teilweise auf</td><td>Löst nicht</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Die alkalische Lösung wird auf Zusatz von Bleiazetat nicht schwarz: Seide.</td><td rowspan="6">Der lösliche Teil wird durch Bleiazetat nicht schwarz, der unlösliche schwärzlich: Seide und Wolle.</td><td rowspan="6">Die Masse schwärzt sich durch Bleiazetat: Wolle.</td><td colspan="5">Chlorwasser wie auch Ammoniak färben die Faser</td><td colspan="2">Ein Teil wird schwarz durch Bleiazetat</td><td rowspan="6">Salpetersäure färbt teilweise gelb, der übrige Teil bleibt weiß: Gemenge von Flachs und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td>rotbraun</td><td colspan="4">nicht</td><td>schwarz</td><td>nicht schwarz</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Die Faser wird durch rauchende Salpetersäure rot: Neuseeflachs.</td><td colspan="4">Alkoholische Fuchsinlösung färbt die Faser</td><td rowspan="4">Kalilauge löst den in Chlorzink unlöslich gebliebenen Faserteile. Die bleibenden Fasern lösen sich in Kupferoxydammoniak: Gemenge von Wolle, Seide, Baumwolle.</td><td rowspan="4">Pikrinsäure färbt teilweise gelb. Der übrige Teil bleibt weiß: Seide und Baumwolle.</td></tr>
<tr><td colspan="2">dauernd</td><td colspan="2">vorübergehend</td></tr>
<tr><td colspan="2">Kalilauge färbt gelb</td><td colspan="2" rowspan="3">Kalilauge färbt gelb: Baumwolle.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Jod und Schwefelsäure färben</td></tr>
<tr><td colspan="4"></td><td>grün: Hanf.</td><td>blau: Flachs.</td><td colspan="3"></td></tr>
</table>

tigkeit schwierig und von der Naturseide unzweifelhaft unterscheiden. Nach A. Herzog bedient man sich zur Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden des Polarisationsmikroskopes. Unter diesem betrachtet erscheint gefärbte Naturseide nicht dichroitisch. Gefärbte Zellulose-Kunstseiden sind dagegen stark dichroitisch, besonders solche, die mit Kongorot, Benzoazurin oder Methylenblau gefärbt sind. Die Kunstseide ist imstande ebensoviel Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, wie die Rohseide.

Die **Baumwolle**, der wichtigste Stoff für Bekleidung, ist das Samenhaar mehrerer Gossypium-Arten. Die weißen Baumwollhaare quellen bei dem Aufplatzen der reifen Fruchtkapseln der Baumwollpflanzen aus diesen hervor und werden auf sogenannten Egreniermaschinen vom Samen befreit und in stark gepreßten Ballen in den Handel gebracht. Die Länge der Baumwollfasern steigt bis über 40 mm. Ist sie länger als 25 mm, heißt sie langstapelig, im anderen Falle kurzstapelig. Die Stärke der Faser schwankt zwischen 0,010 bis 0,035 mm. Man unterscheidet außer nach ihrer Herkunft zwischen nordamerikanischer, südamerikanischer, ostindischer, westindischer, afrikanischer, levantinischer und australischer Baumwolle noch nach ihrer Behandlung zwischen merzerisierter und nicht merzerisierter Baumwolle. Als Merzerisieren bezeichnet man ein Verfahren zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle. Für den Prozeß des Merzerisierens kommen zwei Arbeitsmethoden in Betracht: 1. Die Baumwolle wird mit Natronlauge getränkt, dann ausgeschleudert oder ausgequetscht, hierauf auf Streckmaschinen auf die ursprüngliche Länge oder wenn möglich noch etwas darüber hinaus ausgereckt und endlich im gespannten Zustande gewaschen. 2. Die Baumwolle wird zuerst auf Rahmen gespannt und nun mit Natronlauge merzerisiert, wobei also das Einlaufen von vornherein durch die Spannung verhindert ist; auch hier wird schließlich direkt unter Spannung gewaschen. Hält es die Faser aus, so streckt man bei Methode 2 nachträglich auf etwas mehr als die ursprüngliche Länge, wodurch der Seidenglanz erhöht wird. Abgesehen von dem seidenähnlichen Glanze erhält die Baumwolle durch das Merzerisieren erhöhte Festigkeit und leichtere Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe.

Zur Unterscheidung zwischen merzerisierter und nicht merzerisierter Baumwolle empfiehlt Lange (Vortrag auf d. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903), abgesehen von der mikroskopischen Prüfung, folgende Reaktionen: Eine kaltgesättigte Chlorzinklösung wird mit etwas Jodkalium versetzt und mit Jod im Ueberschuß versetzt, so daß die Lösung mit Jod gesättigt ist; z. B. eignet sich eine Lösung von 30 Teilen Chlorzink, 5 Teilen Jodkalium und einem Teil Jod in 24 Teilen Wasser. Ferner gibt folgende Lösung sichere Resultate: 5 Teile Jodkalium werden in 12—24 Teilen Wasser gelöst, 1—2 Teile Jod angelöst und mit 30 Teilen Chlorzink, in 12 Teilen Wasser gelöst, vermischt. Diese genannten beiden Lösungen färben Baumwolle blau an. Nichtmerzerisierte Baumwolle verliert beim Spülen in Wasser die Farbe vollständig, während merzerisierte Baumwolle intensiv gefärbt bleibt. In sehr vielen Fällen läßt sich die Reaktion ohne weiteres auch auf gefärbte Baumwolle anwenden, und zwar benetzt man einen Teil des zu prüfenden Musters nur mit Wasser, während man einen anderen Teil davon etwa 3 Minuten in die erwähnte Chlorzinklösung einlegt und dann auswäscht. Beim Vergleich beider Muster ist dann leicht zu erkennen, ob es sich um merzerisierte Baumwolle handelt oder nicht. Stört die Färbung der Baumwolle, so bleicht man vor der Prüfung mit Chlorkalk oder entfernt die Farbe auf andere Weise, Reduktionsmittel etc. Um festzustellen, ob bei einem Gewebe neben feinen Baumwollsorten noch minderwertige Qualitäten, d. h. solche, die aus gröberen und kürzeren Fasern bestehen, versponnen sind, ist mit dem zum Gewebe verarbeiteten Baumwollmaterial noch folgende Untersuchung vorzunehmen. Nach dem vorsichtigen Aufdrehen der Fäden und Auszupfen derselben ist die Länge der Stapel zu messen und die Dicke der Faser nachher mikroskopisch festzustellen. Die Drehung der Faser läßt sich dagegen bei gesponnener und gewebter Baumwolle nicht mehr einwandfrei mikroskopisch ermitteln. Der Faden soll jedoch gleichmäßig gedreht, rund und überall von gleicher Stärke sein. Auch für Schuß und Kette muß dieselbe Fadendicke und möglichst die gleiche Anzahl Fäden genommen werden. Das Gewebe muß also hierauf nach beiden Richtungen der Fäden geprüft werden. Die **Stärke der Fäden** kann man entweder mit einer Mikrometerschraube, die eine sogenannte Gefühlsschraube besitzt, — einem Taster — messen oder besser man bedient sich eines **Dickenmessers**. Die **Fadenzahl** stellt man mittels eines **Fadenzählers** fest, es ist dies eine kleine Lupe aus Messing mit Charnier zum Zusammenlegen, welche am Boden ein quadratisches Loch von 10 mm besitzt. Die Fadenzahl der zur Ballonstoffabrikation verwendeten

Gewebe soll je nach Qualität bei zwischen 42—44 und 54—58 Stück pro qcm schwanken (siehe Tab. 2).

Wichtig ist auch die Prüfung des Gewebes auf ihre **Reißfestigkeit**, welche in Kette- und Schußrichtung möglichst dieselbe sein soll und bei den als Ballonstoff noch verwendbaren schwächeren Gewebe nicht unter 400—480 kg pro Meter betragen darf (siehe Tab. 2). Man nimmt von jeder Gewebebahn eine Anzahl Proben; meistens genügen drei Stück von Kette und Schuß, um einen guten Durchschnitt zu erhalten und sich von der Gleichmäßigkeit des Gewebes möglichst genau überzeugen zu können. Jeder Streifen muß genau 5 cm breit und länger als 30 cm sein. Auch müssen die Streifen genau parallel zur Richtung der Gewebefäden geschnitten sein, da sonst nicht alle Fäden beim Einspannen gefaßt werden und infolgedessen nicht an der Reißfestigkeit teilnehmen können. Um eine genaue Breite der Streifen zu erzielen, verfährt man am besten in der Weise, daß man die Streifen etwas breiter als vorgeschrieben abschneidet und dann auffasert, bis die gewünschte Breite genau erreicht ist. Ferner sollen die Streifen nicht vom Anfang oder vom Ende der Stücke genommen werden, da diese meistens unrichtige Resultate geben, sondern man schneidet sie erst ungefähr 1 m von den Enden entfernt aus. Es ist besonders darauf zu achten, daß der Stoff bei der Prüfung auf Reißfestigkeit den normalen Feuchtigkeitsgehalt besitzt, da man zu niedrige Werte erhalten würde, wenn der Stoff zu trocken ist und zu hohe Zahlen, wenn er einen zu großen Wassergehalt hat. Die sorgfältig hergestellten Streifen werden dann nacheinander auf einer Zerreißmaschine (Dynamometer) geprüft, indem sie an beiden Enden in den hierfür bestimmten Klauen der Maschine eingespannt und in der üblichen Weise zerrissen werden. Am besten eignet sich die *Zerreißmaschine* von Schopper. Bei dieser Maschine ist die Zugachse vertikal angeordnet. Als Kraftmesser dient eine Neigungswage, deren Pendelstange mit abnehmbarer Pendellinse am oberen Ende des Maschinengestelles in Kugellagern gelagert ist. Ein an der Pendelstange angebrachter Zeiger legt entsprechend dem Pendelausschlag, also entsprechend der ausgeübten Zugkraft, über eine Bogenskala. Bei eintretendem Riß wird das Pendel durch Sperrklinken, die an der Pendelstange über ein hinter der Skala angebrachtes Zahnsegment gleiten, am Zurückfallen gehindert. Reißt also das Gewebe entzwei, so bleibt der Zeiger stehen und man kann auf der Skala die entsprechende Zahl der Kilo ablesen. Sehr nützlich ist es, wenn man die Ausdehnung des Gewebes für eine bestimmte Länge kennt, um die Volumenveränderungen, welche sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Veränderungen ergeben, vorausbestimmen zu können. Auch hierfür ist bei der Maschine von Schopper Rücksicht genommen. An der oberen Klemme ist ein Zeiger (Nonius) angebracht, unter dem die seitlich in einer Führungsleiste angebrachte, in Millimeter eingeteilte Skala gleitet. Die Dehnungsskala wird in der Führungsleiste entsprechend der fortschreitenden Längung des Streifens bzw. der Abwärtsbewegung durch einen Mitnehmer, der mit der unteren Klemme verbunden ist, abwärts bewegt, so daß die jeweils vorhandene Dehnung der Probe während des Versuches abgelesen werden kann. Ist das größte Dehnungsmaß erreicht, so reißt die Probe und der Mitnehmer wird durch das Eigengewicht der unteren Einspannklemme sofort ausgelöst und die Dehnungsskala dadurch stillgelegt. Selbstverständlich kann man jedes zum Prüfen von Geweben konstruierte Dynamometer anwenden. Nehmen wir nun z. B. bei einem Probestreifen von 5 cm Breite an, daß die Zerreißung bei einer Belastung von 45 kg erfolgte, so beträgt, da auf ein Meter 20 derartige Streifen kommen, die Reißfestigkeit pro laufenden Meter des Gewebes 45×20 = 900 kg.

Beim Einkauf des Gewebes ist noch folgende leicht auszuführende Prüfung vorzunehmen. Wie bereits erwähnt, ist es bei der Ballonstoffabrikation von größter Wichtigkeit, gut ausgewaschene, von **Schlichte** befreite Stoffe zu haben. Schlichte besteht aus Weizenstärke oder Kartoffelmehl, Talg und Glyzerin, und die Prüfung ist sehr einfach. Man nimmt ein wenig Stoff, kocht ihn ein paar Minuten in destilliertem Wasser und setzt nach dem Abkühlen eine Spur Jod-Jodkaliumlösung zu (Reagens auf Stärke). Wird der Stoff dann blau, so ist das Gewebe schlecht ausgewaschen und zu verwerfen. Eine geringe und teilweise eintretende Grünfärbung ist unschädlich und auch gar nicht zu verhindern, da das Gewebe durch gänzliches Entfernen der Schlichte zu sehr leiden würde, und man daher lieber das kleinere Uebel wählt.





Fig. 27. Fig. 28.

Fig. 27. Mikrometerschraube. Fig. 28. Fadenzähler. (Dr. Robert Muencke G. m. b. H., Berlin.)

II. **Rohkautschuk.** Größere Einkäufe von Kautschuk macht man, wenn irgend möglich, nur auf Grund eines 5 kg schweren Handelsmusters, welches einer technischen Prüfung unterzogen wird. Die wichtigste Prüfung ist die **Waschprobe**. Etwa drei Viertel der Masse des ganzen Musters werden gewogen, auf einem kleinen Waschwalzwerk bei unter die Walzen gestelltem engmaschigen Sieb mit der Vorsicht gewaschen, daß Verluste nicht entstehen werden. Das möglichst dünne Fell wird in der sonst üblichen Weise getrocknet und gewogen. Der konstatierte Gewichtsverlust wird als Waschverlust bezeichnet. In dem gewaschenen, getrockneten, nunmehr technisch reinen Kautschuk wird dann zweckmäßig noch der **Reinkautschukgehalt** bestimmt, und zwar am einfachsten nach der Buddeschen Tetrabromidmethode, welche von Fendler und Kuhn in eine für Fabriklaboratorien brauchbare Form umgearbeitet worden ist. Man verfährt folgendermaßen: „Etwa 1 g des fein zerschnittenen Kautschuks wird in einem mit Glasstopfen versehenen 100 ccm-Meßkolben mit etwa 60 ccm Toluol übergossen. Man stellt das offene Kölbchen in ein siedendes Wasserbad und schüttelt es nach dem jedesmaligen Aufsetzen des Stopfens häufig und kräftig. Je nach der Art des Rohkautschuks löst dieser sich innerhalb kürzerer oder längerer Zeit bis auf heterogene Beimengungen völlig auf. Nach dem Erkalten wird mit Toluol auf 100 ccm aufgefüllt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist meist so wenig viskos, daß man sie durch einfaches Absitzenlassen sich klären lassen kann. Gewöhnlich genügt es, die Lösung ohne weiteres Absitzenlassen durch Watte zu filtrieren. Von dem Filtrat werden 10 ccm in einem kleinen, in 1/10 ccm geteilten Meßzylinder abgemessen. Der Inhalt des Meßzylinders wird unter Nachspülen mit einigen ccm Tetrachlorkohlenstoff in ein Becherglas von etwa 200 ccm Inhalt gegeben. Dieses wird dann derart in ein siedendes Wasserbad eingehängt, daß es vollständig von Wasserdämpfen umgeben ist. Nach etwa einer halben Stunde ist das Toluol-Tetrachlorkohlenstoffgemisch meist ver-

dampft. Sobald dies geschehen ist (ein überflüssig langes Erhitzen vermeide man) wird der Rückstand unter Umrühren mit einem Glasstab mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Innerhalb kurzer Zeit tritt völlige oder nahezu völlige Lösung ein. Man setzt alsdann 50 ccm der Buddeschen Bromierungsmischung (1 gr Jod in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 6 ccm Brom versetzt) zu, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und läßt es 24 Stunden stehen. Dann versetzt man mit 50 ccm absolutem Alkohol, rührt häufig durch, um den abgeschiedenen Bromkautschuk in leicht filtrierbarer Form zu erhalten, sammelt ihn auf einem bei 50 bis 60° C getrockneten und gewogenen Filter, wäscht nachher mit einem Gemisch von 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und 1 Teil absolutem Alkohol, dann nur mit absolutem Alkohol aus und trocknet bei 50 bis 60° C. bis zur Gewichtskonstanz. 453 g Bromkautschuk entsprechen 136 g Reinkautschuk.* Andere Methoden siehe: Der Kautschuk und seine Prüfung von Prof. Dr. Hinrichsen und K. Memmler. — Bevor der Kautschuk in den Waschsaal kommt, prüfe man ihn vorsichtshalber noch auf Mehlverfälschung. Zu diesem Zweck bepinselt man den durchgeschnittenen Kautschukballen an einigen Stellen an der frischen Schnittfläche mit ein wenig einer Lösung von Jod in Jodkalium (Reagens auf Stärke). Zeigt sich eine Blaufärbung, so ist dieses Stück Kautschuk zu verwerfen.

(Fortsetzung folgt.)

Der synthetische Kautschuk.

Von A. Knnt *)

(Fortsetzung.)

c) Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial.

Die Verfahren dieser Klasse kann man folgendermaßen einteilen: 1. diejenigen, die vom Azetylen ausgehen und 2. diejenigen, die Benzol als Grundlage haben.

1. Verfahren, die vom Azetylen ausgehen. — In dieser Gruppe finden wir wohl das älteste Patent, das sich mit der Synthese des Kautschuks befaßt. Es ist das englische Patent Nr. 21774, 1907 von Heinemann. Nach ihm läßt man eine Mischung von Azetylen, Äthylen und Methylchlorid in eine auf Rotglut erhitzte Röhre eintreten. Der Vorgang verläuft folgendermaßen:

$$CH \equiv CH + CH_2 = CH_2 + CH_3Cl \longrightarrow$$

$$H_2C = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH = CH_2 + HCl.$$

Die wahre Ausbeute beträgt 30% der theoretischen Ausbeute. Nach den Zirkularen der Gesellschaft, die es übernommen hat, das Patent auszunützen, würden 1 kg Isopren 5 kg Rohmaterial erfordern, dessen Preis sich auf 11/2 Pence stellen würde. Trotz der Einfachheit und der Billigkeit des Verfahrens hat der Kautschuk nach Heinemann keinen Erfolg gehabt. Harries gelang eine Wiederholung des Verfahrens nicht, und er erklärte es aus diesem Grunde als undurchführbar. — Perkin (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 1912, 15. Juli) fand eine interessante Reaktion, die Azetylen in folgender Weise umwandelt: Azetylen bildet mit Quecksilbersalzen eine Verbindung, die beim der Einwirkung von Wasser einerseits das Quecksilbersalz zurückbildet, andererseits Azetaldehyd liefert:

$$CH \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$$

Azetaldehyd kondensiert sich unter der Wirkung von Kaliumkarbonat zu Aldol:

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + H_2O \longrightarrow CH_3 \cdot CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

$$CH_3 \cdot CH\begin{matrix} OH\ H \\ OH \end{matrix} + H_2C - CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \longrightarrow$$

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix} HO \\ OH \end{matrix} \longrightarrow$$

$$H_2O + CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$$

Behandelt man Aldol mit einem Reduktionsmittel und dann mit Salzsäure, so liefert es Dichlorbutan $CH_3 \cdot CHCl - CH_2 \cdot CH_2Cl$.

Dieses wirkt bei etwa 400° auf mit Kohlensäure gesättigtem Natronkalk, indem es sich in Butadien verwandelt. Dubosc (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 15. November 1912) rechnet aus, daß 100 kg Butadien 340 bis 360 kg Kalziumkarbid erfordern würden, falls die Ausbeuten quantitativ seien. Das Verfahren würde sich aber auch dann noch verlohnen, wenn die Ausbeuten nur 50% betragen würden. — Ferner macht Dubosc (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 15. Oktober 1912) darauf aufmerksam, daß sich Azetaldehyd, den man wie wir gesehen haben aus Azetylen erhalten kann, leicht durch Elektrolyse in Essigsäure überführen läßt. Diese liefert Aceton, welches durch Reduktion mit Magnesiumamalgam oder Natrium Pinakon gibt:

$$2(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3) + 2H \longrightarrow OH \cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - OH \text{ Pinakon}$$

Wird Pinakon mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, so geht es in β, γ-Dimethylbutadien über:

$$(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$2H_2O + CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH_2.$$

Endlich wäre noch das englische Patent 29566, 1909 von Matthews und Strange anzuführen. Es beruht darauf, daß Äthylen oder besser ein Gemisch von Azetylen und Wasserstoff unter der Einwirkung von Wärme und einem Katalysator mit Azeton reagiert und Isopren liefert.

2. Verfahren, die vom Benzol ausgehen. — Die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Bayer reduzieren Phenol bei Gegenwart von Nickel nach der Sabatierschen Reaktion. Das entstandene Cyclohexanol wird in eine Eisenröhre geleitet, die auf 600° erhitzt ist, und zersetzt sich in Wasser, Äthylen und Butadien:

$$\begin{matrix} & OH & \\ & | & \\ & C & \\ CH & & CH \\ \| & & | \\ CH & & CH \\ & CH & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & OH & \\ & | & \\ & CH & \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix} \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

*) Vortrag, gehalten vor der Sektion Lüttich des Vereins der Ingenieure der Hochschule Lüttich am 5. Januar 1913. — Deutsch von R. Kindscher, Berlin-Lichterfelde.

Geht man vom Kresol aus und behandelt dieses in gleicher Weise, so gelangt man zum Methyl-cyclohexanol. Wird dieser Körper durch eine auf 600° erhitzte Röhre geleitet, die mit Aluminium gefüllt ist, so liefert er Isopren in zufriedenstellender Ausbeute. Dieses Verfahren ist durch das deutsche Patent Nr. 241 895 geschützt:

$$
\begin{array}{ccc}
OH & & CH_3 \\
 & C & \\
CH_2 & & CH_2 \\
CH_2 & & CH_2 \\
 & CH_2 &
\end{array}
\quad \text{Methyl-cyclohexanol.}
$$

Dieselbe Firma oxydiert das Cyclohexanol mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat und gelangt auf diese Weise zur Adipinsäure (Deutsches Patent Nr. 221 849). Davon wird das Amid, dann das Amin dargestellt, darauf methyliert und so das Butadien erhalten (Deutsch. Patent 241 897). Durch gleiche Behandlung des Parakresol entsteht das Isopren. — Dieses Verfahren scheint aber eine Komplikation in sich zu schließen, die das vorher beschriebene nicht aufweist. Daher scheint dieses geeigneter zur industriellen Verwertung. — Die Elberfelder Farbenfabriken lassen ferner die Dämpfe des Cyclohexan über erhitzte Kontaktsubstanzen wie Spiralen von Aluminiumsilikat streichen, und erhalten auf diese Weise Butadien (Engl. Patent 448, 1912). Der Inhalt dieses Patents wird durch das französische Patent 437 387, 1911 vervollständigt, nach welchem die Elberfelder Farbenfabriken die zwischen 70 bis 100° siedende Fraktion des kaukasischen Petroleumnaphthas derselben Behandlung unterwerfen. Die in diesem Material enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe erleiden dabei die gleiche Zersetzung wie das Cyclohexan, und das gebildete Butadien wird durch energische Kühlung, die eventuell durch eine Kompression der Dämpfe unterstützt wird, gesammelt. Das Butadien kann ferner von den begleitenden Kohlenwasserstoffen durch Brom getrennt werden, das das Butadien in ein Tetrabromid überführt. Diese Methode schließt sich anderen Verfahren an, die das Petroleum als Ausgangsmaterial benutzen.

In dem deutschen Patent 248 178, 1911 verwendet die Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich die Teerdestillationsprodukte. Die Kokstillen produzieren ein Gemisch, in dem sich eine bestimmte Menge ungesättigter Verbindungen, unter anderen Butadien, vorfinden kann. Die zwischen — 10 und + 25° rektifizierten Anteile werden zunächst von Schwefelkohlenstoff befreit. Dann wird das Destillat mit metallischem Natrium behandelt, das sich, wie wir später sehen werden, als vorzügliches Kautschukpolymerisationsmittel erwiesen hat. Es scheidet sich erst ein braunes Pulver ab, das aus Verbindungen des Natriums mit den Azetylenkohlenwasserstoffen besteht. Der Rückstand erstarrt und enthält in wechselnden Mengen synthetischen Kautschuk, der mit Alkohol gefällt wird. Dieses interessante Verfahren ist eines der dunkelsten der Literatur über Kautschuksynthese. Leider ist es begrenzt durch die immer sehr geringen Mengen Butadien, die das Koksofengas enthält.

d) Holz, Stärke und Cerealien als Ausgangsmaterialien

Auch in dieser Klasse von Verfahren müssen wir zwischen solchen unterscheiden, die als Zwischenprodukte 1. Aceton und 2. Alkohole oder Gemische derselben verwenden.

1. Aceton. — Wir haben bereits im Vorhergehenden eine Methode kennen gelernt, die die Ueberführung des Azetons über das Pinakon in das β, γ Dimethylbutadien gestattet. 1880 verwandelte Couturier das Pinakon mittels verdünnter Schwefelsäure in das β, γ Dimethylbutadien. — 1900 erhielt Kondakow dieselbe Umwandlung über das Pinakondichlorid. — Harries (Ann. d. Chem. 383, 1911) kam zu dem gleichen Resultat, indem er Pinakonchlorhydrat in Berührung mit Kohlensäure gesättigtem Natronkalk erhitzte. — Die Badischen Anilin- und Sodawerke haben die Dämpfe des Pinakons und Pinakolins über Aluminiumsilikate streichen, die auf eine Temperatur oberhalb 400° erhitzt waren und erhielten so eine Ausbeute an β, γ Dimethylbutadien von etwa 70% (Franz. Patent 417 275, 1910).

Die Elberfelder Farbenfabriken destillierten Pinakon in Gegenwart saurer schwefelsaurer Salze und derjenigen der Di- und Polysulfonsäuren (Deutsche Patentanmeldung F. 29 310).

Alle diese Reaktionen haben die Abspaltung von 2 Molekülen Wasser aus dem Pinakon zum Gegenstand und führen zum β, γ Dimethylbutadien. Bei Verwendung von Kaliumbisulfat beträgt die Ausbeute 70%.

Die Ketone dienen auch zur Synthese des Butadiens und des Isoprens. Harries (Ann. d. Chem. 383, 181 etc.) beschreibt ein kompliziertes Laboratoriumsverfahren, das nur geringe Ausbeuten liefert und bei dem er vom Methyläthylketon ausgehend zum Butadien gelangt. Ein analoger Weg führte ihn vom Azeton zum Isopren.

Die Chemiker der Elberfelder Farbenfabriken (Oesterreich. Patent 44 968 und Deutsch. Patente 235 31?, 246 211 = 247 145), mit Dr. Fritz Hofmann an der Spitze arbeiteten auch komplizierte Reaktionen aus, um vom Azeton zum Butadien und vom Methyläthylketon zum Isopren zu kommen, die aber zur industriellen Auswertung wenig geeignet erscheinen. Perkin, Matthews und Strange (Engl. Patent 3931, 1910) wählten ebenfalls das Azeton zum Ausgangsmaterial, aber auch ihr Verfahren krankt wie die beiden vorhergehenden am Fehler der Kompliziertheit. Matthews und Strange (Engl. Patent 29 [illegible]) stellten Isopren dar, indem sie auf das Azeton oder das β-Dichlorpropan, Azetylen und Wasserstoff einwirken ließen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow$$

$$CH_2 = \underset{}{\overset{CH_3}{C}} - CH = CH_2 + H_2O$$

Die sich bei diesem Verfahren abspielenden Reaktionen sind zwar einfach, aber man muß annehmen, daß die Ausbeuten wenig befriedigend sind, da diese Methode, die eine der ältesten ist, keine industrielle Verwertung gefunden hat.

Zu erwähnen wären noch die Patente der Vereinigten Staaten Nr. 1033 127 bis 1033 128, 1912, die der [illegible], Hood Rubber Co. gewährt wurden. Nach ihnen wird β, γ Dimethylbutadien aus Hexylenoxyd zu 87% erhalten, wenn man diesen Körper bei 400—500° unter einem Druck von 60 mm Quecksilber mit Aluminiumsilikat behandelt. Butadien wird gewonnen, indem man Butylaldehyd in gleicher Weise einer Temperatur von 500—600° aussetzt; die Ausbeute beträgt 70%. Bei 550° wandelt sich Valerianaldehyd unter gleichen Bedingungen bei einer Ausbeute von 70% in Isopren um. (Patente der Vereinigt. Staaten 1033179 = 1033188.)

Bei einem anderen Verfahren führen die Elberfelder Farbenfabriken (Deutsches Patent 242 612) Azeton in Methylenazeton $CH_3 \cdot CO \cdot CH = CH_2$ über

und gelangen über die Acetylacrylsäure CH_3 CO CH = CH COOH zum Isopren.

Berücksichtigt man den hohen Preis des Acetons, so kann man sagen, daß alle Methoden, die dieses Material als Ausgangspunkt wählen, sehr wenig Aussicht auf Erfolg haben, sofern sie große Kompliziertheit aufweisen und nur mittelmäßige Ausbeuten liefern. Unter diesem Gesichtspunkt hat nur die Fabrikation des β, γ-Dimethylbutadiens aus Aceton einige Aussicht. Indessen hat Prof. Fernbach vom Pasteur'schen Institut in Paris ein Verfahren zur Darstellung des Acetons durch Vergährung von Mais gefunden (Belgisches Patent 249254), das den Preis dieser Flüssigkeit um etwa die Hälfte seines gegenwärtigen erniedrigen wird. Auf diese Erfindung wird zurückgegriffen werden, bei der Besprechung der Herstellungsmethoden des Butadiens aus Alkoholen.

(Fortsetzung folgt.)

Verfahren zur Herstellung von Kunstholz oder Holzersatzmassen.

Tabellarische Zusammenstellung von Dr. Oscar Kausch, Berlin.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Bruno Haase in Zöblitz	D. R.-Patent Nr. 17 416 (26. IV. 81.)	Zellulose (Holzstoff, Holzfaser) wird mit Schellacklösung im Wasserbade gekocht und dann mit Sägemehl gemischt = Kunstholz
C. Wittkowsky in Berlin	D. R.-Patent Nr. 35 539	Sägespäne, Fettsäureglyzeride, Kalk und Kasein werden gemischt und durch Zusatz von gebranntem, im Staub zerfallenem Kalk in einen steifen Teig übergeführt, die weiter verarbeitet ein Preßpulver für Kunstholzmasse gibt
Wilhelm Gröne in Berlin	D. R.-Patent Nr. 38 536 (16. IX. 86.)	Zellulose oder Holzstoff werden mit einer Harzauflösung durchtränkt, getrocknet, mit gespanntem Wasserdampf und Ammoniak behandelt = Kunstholz
P. Kisielka in Berlin	D. R.-Patent Nr. 64 350	Filzpapier wird mit einer Mischung aus Kaseinkalk und Mehlkleister bestrichen und in eine Form eingedrückt, deren Vertiefungen mit einem Kitt aus Mehlkleister, Sägespänen und Terpentin ausgefüllt wird = Holzmasse für Fournituren
Dr. Johann N. Zeitler in Cannstatt und Carl Rolla in Burgrain (Bayern)	D. R.-Patent Nr. 72 101 (27. X. 92.)	Gemisch von Holzspänen und Harz u. dgl. werden in einem Kessel so hoch erhitzt, daß das Harz teilweise in Harzöl übergeht und das Holz teilweise verkohlt = Kunstholz
W. Gutwasser in Königsberg i. Pr.	D. R.-Patent Nr. 78 073	Sägespäne oder Holzabfälle werden mit in Sprit gelöstem Schellack und Kreide gemischt und in erhitzte Formen gepreßt = Fußbodenplatten
Dr. H. Aframe(?) in Berlin	D. R.-Patent Nr. 73 656 (26. II. 93.)	Holzfasermaterial wird in zusammenhängender oder zerkleinerter Form getrocknet, luftleer gemacht, mit Öl unter Druck getränkt, mit Sauerstoffsäure behandelt und dadurch oxydiert = Holzmasse
H. Schmidt in Schlüßlers Werk bei Bockau i. S.	D. R.-Patent Nr. 86 612 (21. VII. 95.)	Holzstoff oder Faserstoff in Holzmehl werden mit Zellstoffablauge als Bindemittel behandelt, gepreßt und getrocknet = Kunstholz
Kunstholzfabrik Kunze & Franz mayne G. m. b. H. in Gerolstein i. d. Eifel	D. R.-Patent Nr. 91 893 (9. VII. 96.)	Holzmehl, Erdfarbe, Mehlkleister, Harziater(?), trocknendes Öl und Traubenzucker u. dgl. werden gemischt = künstliche Fourniere
Johannes Kuipers in Schraarsb. Leeuwarden (Holland)	D. R.-Patent Nr. 102 368 (15. IV. 97.)	Kartoffelpülpe wird durch ein Sieb von den Schalen getrennt, unter Zusatz von Borax, Säure und Glyzerin erhitzt, getrocknet, pulverisiert und Zusatz von 4—6 % Wasser gepreßt und getrocknet = Holz-Vollersatzmasse
James Frederick Hassell und Walter Applayard in Sheffield	D. R.-Patent Nr. 116 782 (28. XI. 98.)	Papier, Pappe u. dgl. wird bei höherer Temperatur (115—150° C) mit geschmolzenem Schwefel behandelt = Holzersatz
Franz Schnell in Gstaaststein (Oest.), G. Wilh. Mayer in Wr. Neustadt und Emil Hartwich in Wien	D. R.-Patent Nr. 186 997 (11. IX. 05.), belg. Patent Nr. 201 26/1906 und 8481/1907, schweiz. Patent Nr. 38 466, franz. Pat. Nr. 374 695, Zusatz Nr. 7936, Amerik. Patent Nr. 846 153, Oesterr. Patent Nr. 33 133	Mischen einer dicken Kruste aus Getreidestroh, Wasser, Pflanzenfasern, Holzmehl, wenig Tierfasern und Alkalisilikat = Holzmasse
Bertard Françoise(?) de la Vincenne in Paris	D. R.-Patent Nr. 188 521 (19. I. 06.)	Zellulosenachbegemer(?) wird nach gründlicher Durcharbeitung in geschlossenen Formgefäßen erhitzt = Holzersatz
J. Courjeon in St. Georges les Bains	D. R.-Patent Nr. 201 557 (17. 2. 07.), belg. Patent Nr. 1142/1906, franz. Pat. Nr. 383 926	Vereinigung von mit Alkali gebleichten in gleicher Richtung angeordneten Holzfasern mit einem Bindemittel aus Kasein und Harzmehl = Kunstholz
The Sugar Wood & Co. in Baltimore (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 211 649 (1. VI. 07.), österr. Patent Nr. 42 869	Gemisch von mit Lösungen von Borrdose(?) und Salmiak durchtränktem Stroh und Holzmehl mit Asphalt, Steinkohlenteer u. Kolophonium = Holzersatz
Joseph Paldauhold in Wien	Oesterr. Patent Nr. 58 106	Platten aus Holzmehl oder Pappe oder Gemische aus Holz und Faserstoffen werden nach der äußeren Formgebung einige Minuten in eine siedende Mischung aus Ölsäure und syrischem Asphalt mit 10 % Sikkativ getaucht, getrocknet und gepreßt = Platten
Karl Gairer in Bern	Schweiz. Patent Nr. 22 666	Kunstholzplatten aus Pflanzenmark und Magnesia
G. Chaudon de Briailles	Schweiz. Patent Nr. 35 535	Aus faseriger Zellulose und ebensolcher faserigen Substanz und einem Bindemittel stellt man Kunstholzplatten her

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Major Dean Porter in Lewiston (New York)	Schweiz. Patent Nr 47671	Gemisch von Holzmehl, einem mineralischen Füllstoff (Talk) und Bindemittel (Kasein) = Holzersatz.
François Louis Schauermann in Twickenham und Jack Sheridan Cowper in Gloucester	Brit. Patent Nr 6323/1906	Gemisch von Holzmehl, Zink- oder Kupfersulfat, Harz, Salpetersäure und Leim = Holzersatz.
The British Cork Asphalt Limited in London, Harold Mitchell Gilliard in Battersea-Park und Charles Edward Dunn in Victoria-Park	Brit. Patent Nr 6418/1908	Gemisch aus Gips, Harz, gekochtem Öl, Kork und Holzmehl = Bodenbelagmasse.
Aktiebolaget Lindhagen in Stockholm	Brit. Patent Nr 21536/1909	Holzmehl wird mit Farbstoffen und einem trocknenden Öl oder Harz gemischt und gepreßt = Holzplatten.
Béla Lach in Wien	Brit. Patent Nr 6031/1912	Holzmehl wird mit Alkalilösung behandelt, man fällt die extrahierten Stoffe aus der Lösung und mischt sie in Emulsion mit dem Holzmehl, worauf man das Lösungsmittel aus dem Gemisch auspreßt = Holzersatz.
Jacob Mellinger in Baltimore	Amerik. Patent Nr 554983	Gemisch von Borax, Alaun, Kaliumcarbonat, Bleiazetat, Kochsalz, Natriumbikarbonat, Natriumsilikat, Kalk, Wasser und Holz, Stroh, Papier, Baumwolle u. dgl. = Kunstholz.
George Archbald in New York	Amerik. Patent Nr 574361	Gemisch von Holzfasern, Tonerdehydrat, Ammoniumsulfat und einem Bindemittel = Kunstholz.
George F. Ansell in Arverne (New-York)	Amerik. Patent Nr 723124	Gemisch von Sägemehl, Magnesiumoxyd und -chlorid = Holzmasse.
L. Castilda Gardner in Allegheny	Amerik. Patent Nr 748060	Gemisch von Holzfasern, Silikat, Leim, Gips, Farbmaterial, Papiermasse und Alaunlösung = Holzmasse.
William Hagmann in Baltimore	Amerik. Patent Nr 866111, brit. Patent Nr 11111/1907, franz. Patent Nr 380871	Gemisch von Stroh, Holzmehl, Asphalt, Kalziumsulfat, Magnesit, Boraxharz, Holzteer, Kolophonium und Magnesiumchlorid = Kunstholz.
Franz Schnall in Gutenstein (Österr.)	Amerik. Patent Nr 900998	Breiiges Gemisch von Getreidemehl, Holzmehl und faserigem Material = Holzersatz.
Joseph Urdla und Adolf Braun	Franz. Patent Nr 326346	Gemisch von Holzspänen, Ocker, Leinöl, Firnis, fettem Öl oder Harz und eventuell Bleioxyd = Holzersatz.
A. Emile Marie	Franz. Patent Nr 380764	Holzstücke werden mit Magnesiumoxychlorid vereinigt = Parkettersatz.
Edmond Barthelot	Franz. Patent Nr 399433	Gemisch von Holzspänen, Kokosnußschalen, Sesamkernen und dgl. mit Teer, Harz oder dgl. = Kunstholz.
J. Alsonz Johann u. P. Ph. Joseph Gabelmann	Schweiz. Patent Nr 40951	Holzabfälle und Bindemittel (reiner Seetang) werden komprimiert und erhitzt = Holzersatz.
Conrad Müller	Franz. Patent Nr 350912	Holz oder Holzspäne und Abfall werden mit Kalkmilch imprägniert und dann innig mit Magnesiumoxyd und Chlormagnesium gemischt = Holzersatz.
Albert Dupret	Franz. Patent Nr 440348	Man mischt Holzmehl und heißen Kaseinleim und formt die erhaltene Masse = Kunstholz.
George A. Henderson	Franz. Zusatzpatent Nr 14033 (Zusatz zu Nr 443281)	Zerkleinertes Holz wird durch Extraktion seiner Säfte beraubt und dann nach Imprägnierung mit Konservierungs- und feuersicher machenden Mitteln mit einem Klebstoff zu Stücken zusammengepreßt = Kunstholz.
Société Française pour la fabrication des Bébés Jouets	Franz. Patent Nr 440520	Karton (aus Papier) werden mit Holzmehl trocken gemischt und mit flüssigem Leim sowie anderen (vegetabilischen) Leimen gemischt = Holzmasse.
Pastolan-Holzmasse G. m. b. H.	Franz. Patent Nr 441162	Holzmehl wird mit Alkalilösungen zwecks Extraktion der Harze und des Gummis behandelt, alsdann werden die Lösungen mit dem Holzmehl gemischt und die Flüssigkeit aus dem Gemisch entfernt = Holzersatz.

b) Verfahren zur Herstellung von Kunstholz oder Holzersatzstoffen unter Verwendung von Torf oder dgl.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Carl Geige in Broich bei Mülheim a. d. Ruhr	D. R.-Patent Nr 71178 (10. VIII. 93.), brit. Patent Nr 15085/1904	Roher Torf wird ausgelaugt, entsäuert und das Torfmehl sowie die Torffasern durch Hin- und Herbewegen in eine leicht filzige Masse übergeführt, nach dem Trocknen mit Glyzerinwasser vermischt und unter hohem Druck gepreßt = Kunstholz.
Oliver Zilend in Stockholm	D. R.-Patent Nr 116111 (11. XI. 98.)	Torfmasse u. dgl. wird getrocknet, gepreßt, erwärmt und in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet = Baumaterial (Holzersatz).
Nicolaus Rall in Hannover	D. R.-Patent Nr 111143 (3. VIII. 99.)	Torf, Zellulose, Kork u. dgl. werden bei gleichzeitiger Trocknung und Zerkleinerung mit solchen Stoffen vermischt, die für sich oder in Verbindung mit den im Rohstoff vorhandenen, bzw. während der Aufbereitung entwickelten flüchtigen Binde- oder Imprägnierungsmittel bilden = Holzersatz (Steinmasse).
E. F. August Uellemann in Bremen	D. R.-Patent Nr 114948 (16. XI. 99)	Getrockneter Torf wird pulverisiert, mit Schwefel gemischt und heiß gepreßt = Isoliermasse (Holzersatz).
Anton Skowronek in Wien und Albert König in Offenbach	D. R.-Patent Nr 117112 (21. V. 99), österr. Patent Nr 2355	Mit Magnesit und Füllstoffen gemischter Torfmull wird schichtenweise abwechselnd mit aus Torffasermull erzeugten Flocken oder Vliesen unter starkem Druck gepreßt = Kunstholz.
Emil Halbing in Wandsbek-Hamburg	D. R.-Patent Nr 156726 (3. X. 1902) u. Nr 161102 (21. XI. 03.), brit. Patent Nr 13156/1904, amer. Pat. Nr 794116, schweiz. Patent Nr 26499, österr. Pat. Nr 11147	Torfmasse wird ausgewaschen und mit Kalkhydrat, Bleioxyhydrat oder Strontiumhydrat und einer Aluminiumsulfatlösung (Tonerdesalz) vermischt und feucht gepreßt = Holzersatz.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Dr. Alexander Classen in Aachen	D. R.-Patent Nr. 142632 (11. VII. 02), älteres Patent Nr. 14104	Torf u. dgl. wird mit einer verdünnten Mineralsäure behandelt, erhitzt, ausgelaugt, gepreßt und getrocknet = Holzersatz.
Tedlecll Werde Gell & Co., G. m. b. H. in Wunstorf	Österr. Patent Nr. 45728 (5. X. 02), älteres Patent Nr. 14955	Dem fortwährend bewegten Torf o. dgl. werden zerkleinert flüssige oder gelöste Bindemittel (Teer ev. elastisch mit Oel oder Harz) zugeführt und gleichzeitig oder nachträglich werden die letzteren oxydiert = Holzersatz.
Sächsische Werke G. m. b. H. in Dohna (Dresden)	D. R.-Patent Nr. 176646 (7. I. 05)	Torf wird in zerkleinertem Zustande mit Metallverbindungen (Eisensulfat, Magnesiumchlorid) vermischt und 1 Stunde unter Erwärmen stark gepreßt = Holzersatz.
N. Helf u. H. Gunnemann in Hannover	D. R.-Patent Nr. 202124 (11. X. 05), brit. Patent Nr. 22107/1906, franz. Patent Nr. 371480	Faserstoffe werden mit Oelen, Teeren, Harzen oder Gemischen dieser Stoffe gemischt, mit Lösungsmitteln behandelt und der Einwirkung von Vulkanisationsmitteln ausgesetzt = Holzersatz.
Hans Hessen in Berlin und Georg Gumpel in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 213458, schweiz. Patent Nr. 43436, franz. Patent Nr. 388214, österr. Patent Nr. 41871	Vorher mit Wasserdampf behandelte Torffasern werden unter Druck zu Platten gepreßt = Kunstholz.
Georg Heinrich Friedrich Pape in Hemelingen b. Bremen	D. R.-Patent Nr. 227346	Hochmoortorf (Torfmehl, Torfstreu) wird mit Pulver von Asbest oder asbestähnlichen Stoffen innig durchgearbeitet. Das fertige Produkt, die Torfwolle, eignet sich als Isoliermasse.
Kaspar Winkler in Zürich	Österr. Patent Nr. 47511	Getrockneter Torf wird mit Mineralsäuren, Salzlösungen oder Gemischen beider getränkt, getrocknet, mit Kohlenwasserstoffen und mit Oelen, Harzen u. dgl. sowie Metallkarbonaten gemischt, heiß erhitzt und gepreßt = Holzersatz.
Robert Hume in London	Brit. Patent Nr. 761/1880	Torf gemischt mit Wasserglaslösung und Leim = Holzersatz.
Frederick Slade Pottle in Southampton	Brit. Patent Nr. 16114/1890	Torf, Moosarten, Holzabfälle, Fasern, Magnesiumcarbonat, Leinöl und Alaun werden gemischt = Wärmeisoliermassen.
Vincenzo Micheli in Florenz	Brit. Patent Nr. 493/1898	Gemisch aus Anthrazit-Kohle, Lignit, Torf, Holz und Teer, nach einem Bindemittel = Holzersatz.
James Johnstone Watson in Glasgow	Brit. Patent Nr. 17058/1898	Gemisch aus Torfmehl, Holzkohlenstaub, Magnesiumchlorid, Magnesia und pulverisiertem Schiefer = Kunstmasse.
James Dexter und John Sewell in Gloucester	Brit. Patent Nr. 8273/1900	Man läßt auf Torfmehl, Leim und Steinkohle Formaldehyd einwirken = Holzersatz.
Richard Pearson und Hubert Sydney Hilsendahl in London	Brit. Patent Nr. 22008/1909	Gemisch aus mit Wasserdampf behandeltem verkohlten Torf und gemahlenem Heugras = Kunstholz.
Frank Jones und Charles L. Anderson in Marion (Ohio)	Amerik. Patent Nr. 693730	Torf, Ton, Kalk und Holz werden gemischt = Holzmassen.
Nathan Heath in Indiana	Amerik. Patent Nr. 684434	Gemisch aus Mineralfasern, Torf und Fasern = Isoliermassen.
Delay und Malidel	Franz. Patent Nr. 328096	Gemisch aus Torf, Harz, Haaren, Holzstaub, Formaldehyd auf 100° C erhitzt = Holzmassen.

c) Verfahren zur Herstellung von Kunstholz oder Holzmassen unter Verwendung von Stoffen verschiedener Art.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Carl Kheder in Köln	D. R.-Patent Nr. 78092 (18. 3. 94)	Aus Leim, Glyzerin und Kieselgur sowie aus Leinöl wird eine schneidbare Masse erhalten, aus der verschiedene und den Jahresringen des Naturholzes gefärbte Lagen konzentrisch um einen Bremskern nacheinander aufgetragen werden = Kunstfourniere.
Heinrich Pfläging in Frankfurt a. M.	D. R.-Patent Nr. 187426 (16. X. 05)	Man läßt Formaldehyd auf mit Leimlösung getränktem Holz und Füllstoffen vermischten Hornabfällen einwirken = Holzersatz.
N. Helf und H. Gunnemann in Hannover	D. R.-Patent Nr. 200764 (11. X. 05)	Faserstoffe werden mit Oelen, Teeren, Harzen durchtränkt, in einem Apparat mit fein zerteilten Bindemitteln in Berührung gebracht und mit verdünntem Chlorschwefel vulkanisiert = Holz-, Linoleum-, Gummiersatz.
Anna Weder in Köln a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 231050	Viehsalzlösung mit Fruchtmehl oder Erdmehl gemischt = Fußbodenbelag.
Ludwig Zimmer in Marr (O.-A. Marbach)	Schweiz. Patent Nr. 54534	Man schließt die in Getreidehülsen enthaltenen Eiweiß- und Stärkestoffe in bekannter Weise auf und bringt die zerkleinerten Hülsen zusammen mit dem freigelegten Klebstoff durch Pressen in Formen = Kunstholz.
Ch. Arthur Altham in London	Brit. Patent Nr. 13072/1895	Gemisch von faserigen Materialien (Abfall mit mit Schwefel behandelten Gelatine, Aldehydiden und Naftalinsulfosäure = Holzersatz.
E. Kleppenie	Brit. Patent Nr. 16432/1898	Wolle wird der Einwirkung gasförmiger Stoffe ausgesetzt und mit Glyzerin, Oel oder Mineralfasern gemischt = Holzersatz.
United States Chemical Wood Company in Detroit (Michigan)	Brit. Patent Nr. 1408/1901	Gemisch von Cellulosemehl und Gips = Kunstholz.
Jakob Lesler in Lima (Ohio)	Brit. Patent Nr. 21437/1907, amerik. Patent Nr. 864833	Gemisch von Schweinsblut, Asche und Gips = Holzersatz.
John Wallace in Detroit	Amerik. Patent Nr. 777417	Gemisch von Zement, Wasser, Dextrin, Harz, Terpentin und Leinöl erhitzt und mit Schellack überzogen = Holzersatz.
Edouard Gossiaux	Franz. Patent Nr. 427769	Asbestpaste wird beim Aufbringen auf Trockenwalzen oder einer noch nicht mit Formalin, Alaun und Salmiak hergestellten Flüssigkeit bespritzt = Asbestholz.

Referate.

H. Ost: Hydrolyse und Azetolyse der Zellulose. (Liebigs Annalen 1913 S. 21.) Die Zellulose geht durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren in Hydrozellulose über, welche der weiteren Hydrolyse großen Widerstand entgegensetzt. Schließlich erhält man Dextrose. Die Verzuckerung mit konzentrierter Schwefelsäure gibt günstige Ausbeute. Ueber die Zusammensetzung der Hydrozellulosen bestehen Meinungsverschiedenheiten. Man gab die Hydrozellulose als Formel $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$ oder $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$ oder $4\ C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$. Verf. hat eine größere Anzahl Elementaranalysen ausgeführt und kommt zu dem Ergebnis, daß in den sorgfältig bei 120—122° C entwässerten Hydrozellulosen analytisch kaum chemisch gebundenes Wasser nachweisbar ist und daß die Elementaranalyse keinen Unterschied zwischen Hydrozellulosen und Zellulose nachzuweisen vermag. Verf. glaubt trotzdem, daß die Hydrozellulosen die ersten hydrolytischen Abbauprodukte der Zellulose sind, weil die viel geringeren Viskositäten der Lösungen der Hydrozellulosen in Kupferoxydammoniak und der Lösungen ihrer Salpetersäure- und Essigsäureester gegenüber den entsprechenden Lösungen der Zellulose auf kleinere Moleküle der Hydrozellulosen schließen lassen. Verf. hält die dünnen Lösungen der Hydrozellulosen und ihrer Ester für echte und nicht für kolloidale Lösungen. Durch Aufspaltung des Zellulosemoleküls unter Bindung von Wasser sind in den Hydrozellulosen andauernde Hydroxyl- bezw. Aldehydgruppen entstanden.

Ein stufenweiser Abbau der Zellulose gelingt durch Sulfolyse über die Schwefelsäureester. Zellulose löst sich in 70prozentiger kalter Schwefelsäure zu Zelluloseschwefelsäureestern auf, welche beim Stehen bei Zimmertemperatur rasch in Ester von Zellodextrinen mit abnehmendem Molekulargewicht übergehen und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen auf 120° C. nahezu quantitativ in Dextrose aufgespalten werden. Ferner kann ein stufenweiser Abbau der Zellulose durch Azetolyse erfolgen. Zellulose läßt sich schon bei Zimmertemperatur zu Triazetat verestern, wenn man dem Gemisch von Zellulose und Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von Eisessig, wenig konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink oder gewisse Neutralsalze als Katalysatoren zusetzt. Schwefelsäure ist am wirksamsten. Mit dieser Azetylierung, bei welcher die Zellulose in Lösung geht, ist stets eine Hydrolyse verbunden. Die beim Stehen des Gemisches mit Schwefelsäure als Katalysator eintretende Molekülverkleinerung wird schon durch die starke Abnahme der Viskosität der Lösung angezeigt. Diese Molekülverkleinerung beruht in einer hydrolytischen Spaltung. Tritt Hydrolyse ein, so werden an jeder Spaltungsstelle auf ein Sauerstoffatom zwei neue Hydroxyle gebildet, welche sich verestern lassen und welche durch die Zunahme des Essigsäuregehalts der Ester erkannt werden. Bei den Endprodukten der Azetolyse ist der Essigsäuregehalt der Azetate bei dem Zellobioseoctaazetat auf 70,8 pCt. und bei dem Dextroseazetat auf 76,9 pCt. gestiegen. Hierauf erkannte zuerst das bei 202° C. schmelzende Zellobioseoctaazetat. Von der Dextrose sind zwei isomere Pentaazetate bekannt, welche bei 111° und 131° C. schmelzen. Wenn man die reine wasserfreie Dextrose mit 4 Teilen Essigsäureanhydrid erwärmt, so tritt bei 125° C. heftige Reaktion ein und in kurzer Zeit ist die Dextrose aufgelöst und azetyliert. Das Produkt enthält etwa 72 pCt. Essigsäure. Man kocht die Mischung 3 Stunden am Rückflußkühler und dampft ab. Aus Alkohol kristallisiert ein Gemisch von α- und β-Dextrosepentaazetat. Geringe Mengen von Chlorzink oder konz. Schwefelsäure beschleunigen die Veresterung. Die Verseifung der reinen Dextrosepentaazetate gelingt leicht mit halb-$\frac{1}{2}$ normal. Barytwasser. Die Azetolyse der Zellulose verläuft bei 14—20° C. wesentlich glatter als bei höherer Temperatur. In 4—6 Monaten werden an Zellobiose und Dextroseazetat zusammen etwa 90 pCt. der Theorie erhalten. Die Azetolyse liefert einen neuen Beweis, daß das Zellulosemolekül nur aus Dextroseresten aufgebaut ist. Fbrst.

G. Meyer: Die Zelluloseester. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10, S. 4575 u. f. 1913.)

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Arbeiten erschienen, welche die Frage der Rohmaterialien der Zelluloseester nicht genügend berücksichtigen, obgleich Schwalbe, Bull und Ost zeigen konnten, daß die Rohmaterialienauswahl für die Eigenschaften der zu erzielenden Erzeugnisse von ausschlaggebender Bedeutung ist. Aus Zellulosen verschiedener Herkunft erhält man zwar bei Einhalten gleicher Arbeitsbedingungen Produkte, die in chemischer Hinsicht vollkommen identisch sind. In ihren physikalischen Eigenschaften und im Zusammenhang damit in ihrer Verwendbarkeit unterscheiden sie sich aber voneinander wesentlich. Den Namen Zellulose gibt man einer Reihe von Polysacchariden der allgemeinen Formel $(C_6H_{10}O_5)n$, welche die allgemeinen Eigenschaften aufweisen, gegen verdünnte Säuren und Basen sehr unempfindlich zu sein. Unter geeigneten Bedingungen lassen sie sich zu Hexosen hydrolysieren und liefern mit Säuren Ester. Letzterer Umstand zeigt, daß gewisse alkoholische Funktionen auch im komplexen Molekül noch vorhanden sind. Läßt man auf die Zellulosen starke Säuren einwirken, so geben die einen als Zucker und zwar liefern die einen d-Glukose, andere wieder wie die Zellulose der Kaffeebohne Mannose und noch andere Pentosen, keine aber liefert Galaktose. Zellulosen, die auf diese Weise gleichzeitig Glukose und Mannose geben, enthalten zwei verschiedene Verbindungen, die man folgendermaßen trennen kann. Löst man derartige Zellulosen in Kupferoxydammoniak und behandelt die Lösung mit Kohlensäure, so fällt die Glykosezellulose aus, da bei der Hydrolyse nur Glykose liefert; das andere Isomere bleibt in Lösung. Verdampft man aber die Lösung und wäscht den Rückstand mit Salzsäure, so erhält man die Mannosezellulose, die bei der Hydrolyse nur Mannose liefert.

Zur Darstellung einer reinen Zellulose verfährt man folgendermaßen. Mit destilliertem Wasser gewaschener Baumwolle oder Holzfaserbrei kocht man mit einer schwachen Sodalösung und wäscht dann gründlich aus. Dann behandelt man mit gasförmigem Chlor, wäscht mit Wasser, Essigsäure, Alkohol und Aether und trocknet das Produkt bei 107° im Kohlensäurestrom. Seine chemische Zusammensetzung ist dann 44,42 pCt. C, 6,23 pCt. H und 49,35 pCt. O, ein Atomgewicht ist 162 und die Bruttoformel entspricht $(C_6H_{10}O_5)n$, nur der Faktor n unbekannt ist.

Bezüglich ihrer Bildung in der Pflanze scheint die Zellulose das Polymerisationsprodukt des Formaldehyds zu sein, der durch Umsetzungen der Kohlensäure und des atmosphärischen Wasserdampfes unter Mitwirkung des Chlorophylls und des Sonnenlichts entsteht. Durch Kondensation liefert Formaldehyd Polymere des Methylenoxyds $(CH_2O)_n$, von denen das Hexapolymere die Hydrozellulose und die Glukose bilden ist: $(CH_2O)_6 = C_6H_{12}O_6 - H_2O$. Bei allmählicher Kondensation gibt Formaldehyd einen Zucker, die Formose, deren Anhydrid das Zellulose ist. Das Anhydrid bildet sich bei Behandlung von Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ mit Kalkwasser:

$$2\ (CH_2O)_3 \rightarrow (CH_2OH)_2 - C(OH) - CH(OH) - CO - CH_2OH$$

(Formose).

Die Bildung der Zellulose muß man sich also in ähnlicher Weise durch eine fortschreitende Kondensation des Aldehyds unter gleichzeitiger Anhydrisierung erklären: $(CH_2O)_6 \rightarrow C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Der entstehende Kern $C_6H_{10}O_5$ polymerisiert sich dann unter dem andauernden Einfluß des Formaldehyds zu einem Komplex $(C_6H_{10}O_5)n$, in dem die Zahl n sehr groß (etwa 30—40) ist. Durch Hydrolyse mittels chemischer Agenzien, kann man der Zellulose Wasser zuführen und erhält so Hydrozellulose oder Formose bezw. deren Isomeres die Glukose. Außerdem kann sich aber Zellulose auch in der Pflanze durch molekulare Umwandlung aus Stärke, mit der sie immer die bilden. Da es nun eine große Anzahl isomerer Stärken gibt, so bestehen auch zahlreiche Zellulosearten, die sich durch die Größe ihres Polymerisationsfaktors n und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden. So ist z. B. die Zellulose der Bierhefe in Kupferammoniak unlöslich, während sich Baumwolle ganz darin löst. So wird auch die Beschaffenheit der Zellulosearten je nach dem Organismus, der sie hervorbringt, wechseln, wie es ja zwischen der harten Zellulose der Kerne der Steinfrüchte und beispielsweise der weichen, elastischen der Baumwolle eine ganze Reihe von Uebergangsstufen gibt. Im folgenden verbreitet sich dann der Verfasser über die Rohmaterialien der Zelluloseester und deren Eigenschaften. K.

Das Formiat der Zellulose. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 10, S. 4597 u. f. 1913.)

A. De Bose: Die Zelluloseazetate und die Rolle der Azetone als Lösungsmittel. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 10, S. 7011—7013, 1913.) Auszug über das Thema aus der „Forschungen über Zellulose" von Cross u. Bevan.

G. Meyer: Die Viskosität und die Nitrozellulosen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10, S. 7009—7011 1913.)

Bei der Verarbeitung der organischen Zelluloseester, wie z. B. bei der Filmfabrikation und der Herstellung von künstlichen Fäden und Lacken, spielt die Bestimmung der Viskosität eine sehr große Rolle, da es erkennen läßt, wenn die Lösungen die für den jeweils vorliegenden Zweck geeignete Beschaffenheit haben. Zur Messung dieser physikalischen Konstanten verwendet man verschiedene Apparate, je nachdem ob es sich um Lösungen geringen oder großen Zelluloseestergehaltes handelt. Für schwache Lösungen mit einem Gehalt von etwa 2—3% auf 100 Teile Lösungsmittel kann man sich der Ausflußviskosimeter bedienen, wie sie z. B. zur Viskositätsmessung an Oelen verwendet werden. Das Prinzip dieser Apparate besteht darin, daß man die Zeit mißt, die ein bekanntes Volumen der zu prüfenden Lösung braucht, um durch eine Oeffnung bekannten Durchmessers zu fließen. Die Temperatur wird in allen Fällen konstant gehalten. Oft wird dann das erhaltene Ergebnis noch in eine einzige Zahl übergeführt, indem man die Zeit, die die zu prüfende Lösung zum Ausfluß benötigte, durch die Zeit dividiert, die das gleiche Volumen einer Flüssigkeit braucht, die man als Vergleichsmaß festgestellt hat. Hierfür dient entweder Wasser oder das reine Lösungsmittel, das zur Herstellung der Zelluloseesterlösung verwendet wurde. Indem man so immer unter gleichen Bedingungen arbeitet, erhält man vergleichbare Ergebnisse und eine Schätzung der Viskosität der verschiedensten Lösungen gestattet. Bei Nitrozellulose verwendet man gewöhnlich Azeton als Lösungsmittel. In diesem Falle wird also dann die Viskosität des reinen Azetons als Vergleichsmaß genommen und alle Messungen werden darauf bezogen. In der Lack-

fabrikation verwendet man meist eine Mischung von 65% Amylazetat und 35% Benzol als Lösungsmittel für Nitrozellulose usw. Bei derartigen Versuchen mit Ausflußviskosimetern müssen die Lösungen vollständig von Luftblasen befreit werden, was sich am besten erzielen läßt, wenn man das gefüllte Viskosimeter einige Augenblicke unter einen Rezipienten stellt. Für Lösungen mit hohem Zellulosegehalt sind Ausflußviskosimeter ungeeignet, da sich die engen Oeffnungen leicht verstopfen. In solchen Fällen werden die Viskosimeter von Coulias oder Andes oder dasjenige nach Vidal und Hanny verwendet. Das Prinzip des Viskosimeters nach Coad beruht darauf, daß man die Zeit mißt, die eine Luftblase braucht, um eine bestimmte Länge einer mit der zu prüfenden Lösung gefüllten, graduierten Röhre zu durchwandern. Im allgemeinen gibt man der Blase einen Volumen von etwa 1 ccm und läßt sie durch einen Hahn in die Röhre eintreten. Das Ergebnis wird dann ebenfalls mit demjenigen des Versuches mit dem reinen Lösungsmittel verglichen. Das Viskosimeter nach Vidal und Hanny beruht darauf, daß man eine polierte Stahlkugel eine bestimmte Länge einer mit der zu prüfenden Lösung gefüllten, graduierten Röhre durchfallen läßt und die dazu nötige Zeit mißt. Da aber die Zeiten selbst bei sehr viskosen Lösungen nur klein sind, so ist man gezwungen, dem Viskosimeter eine Länge von etwa 1 m zu geben. Das Verhältnis der so gefundenen Zeit zu derjenigen, die die gleiche Kugel zum Durchfallen einer gleichen Strecke der Standardlösung braucht, gibt dann ein Maß der Viskosität. An Stelle der Luftblase beim Coulias-Viskosimeter kann man auch einen Schwimmer aus Glas von bestimmtem Volumen verwenden.

Die Viskositätsmessungen werden stets bei konstanter Temperatur (15° oder 20°) ausgeführt, da eine Temperaturerniedrigung oder -erhöhung einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Viskosität der Lösungen hat. Bei Zelluloseverarbeitungen nennt man Viskositätsfaktor eine willkürliche Zahl, die man erhält, indem man die Zahl der Gramme Kalk, die in 100 ccm Lösung enthalten sind, mit der bei der Viskositätsmessung erhaltenen Zahl multipliziert. Bei Nitrozellulosen wird die Art, wie die Nitrierung geleitet wurde, stark auf die Viskosität ein, was von Worden eingehend bearbeitet worden ist. Für Azetatzellulosen konnte Gaunah feststellen, daß sich die Viskositätsverhältnisse mit den verschiedenen Katalysatoren der zu dem Essigsäureanhydrid verwendet wurden, ändern. h.

H. Bouilloudauy: Die Messung der Viskosität und die Zelluloseester (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 15, p. 7202 bis 7213, 1918).

Der Verfasser berichtet eingehend über die verschiedenen Methoden der Viskositätsmessungen bei Zelluloseestern.

G. Noyer: Der Kampferersatz bei Azetatzellulosen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 15, S. 6591 u. f. 1918.)

Zur Einführung der Azetatzellulose in die industrielle Praxis war es nötig, ein festes oder gleichsam festes Lösungsmittel zu finden, das beim Mischen mit einem flüssigen eine Lösung oder besser Gelatinierung der Azetatzellulose gibt, ähnlich derjenigen, die man mit Nitrozellulose und Kampferspiritus erhält. Kampfer besitzt aber gegenüber Zelluloseazetaten selbst in ätherischer Lösung nicht die Eigenschaften, die seine Verwendung bei Nitrozellulosen so wertvoll macht. Bekannt ist nun, daß Nitroglyzerin auf Nitrozellulose stark wirkt und daß diese Mischungen bemerkenswerte plastische Eigenschaften besitzen. So lag es nahe, für Azetatzellulosen die entsprechenden Glyzerinester, die Azetine, und ihre Eigenschaften gegen Azetylzellulosen zu prüfen. Tatsächlich erwiesen sich diese als vorzügliche Plastifizierungsmittel, so daß ihr Gebrauch die Herstellung unverbrennbarer Zelluloide gestattete, die diese hohen Eigenschaften besitzen, die das gewöhnliche Zelluloid zu einem so brauchbaren Material machen. Ferner ergab sich nach den Versuchen des Verfassers, daß diese Eigenschaften nicht nur die Essigsäureester, sondern auch die Ameisensäureester des Glyzerins besitzen und es ist dem letzteren der Vorzug zu geben, da sie sich leichter und zu niedrigeren Preisen herstellen lassen. Da nun die Azetatzellulosen ihrer vorzüglichen Eigenschaften wegen die Nitrozellulosen immer mehr verdrängen werden, so ist anzunehmen, daß die Glyzerinester mehr und mehr die Stelle des Kampfers einnehmen werden.

Das Glyzerin ist infolge seiner 3 Alkoholgruppen fähig, drei Essigsäureester zu bilden. Das Monoazetin entsteht, wenn man Glyzerin im Ueberschuß mit Essigsäure auf 200° erhitzt, das Diazetin wird erhalten, wenn man die Mengenverhältnisse umkehrt und einen Ueberschuß an Säure verwendet. Der Triglyzerinester endlich bildet sich, wenn man das Mono- oder Diester mit einem neuen Säureüberschuß erhitzt. In Wirklichkeit bilden sich meistens immer Gemische von Di- und Triester. Zur Reinigung wird die überschüssige Säure durch Alkali gebunden und dann werden die Ester mit Aether aufgenommen und durch Verdampfen des Aethers die Isolierung derselben bewirkt. Die Essigsäureglyzerinester sind Flüssigkeiten, die sich besonders im luftverdünnten Raum öfters ohne Zersetzung destillieren lassen. Bei zu hoher Temperatur und bei schlecht geleiteten Destillationen entsteht jedoch durch Zersetzung des Glyzerins Acrolein. Da man bei der Bildung der Glyzerinester organischer Säuren Wasser entwickelt, das auf die gebildeten Ester verseifend wirkt und die Reaktion eventuell umkehrt, so muß ein wasserentziehendes Mittel zugesetzt werden. Schwefelsäure ist dazu ungeeignet, da ihre Anwendung zu gefärbten Estern führt. Man gebraucht vielmehr für den besonderen Zweck der Essigsäureester geschmolzenes Natriumazetat, Silberazetat und vor allem Bleiazetat. Ferner lassen sich aber die Essigsäureester des Glyzerins auch durch doppelten Umsatz aus den Salzsäureestern des Glyzerins und bei [illegible] Bleiazetat erhalten. Diese Herstellung ist besonders für die Triester häufig verwendet. Im weiteren verbreitet sich nun der Verfasser über die Eigenschaften [illegible] gegen [illegible] des ätherischen Essigsäureglyzerinester und Ameisensäureglyzerinester. K.

H. Barthélemy: Ueber die Bestimmung der Anilide in Zelluloiden. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 15, S. 7117—7118, 1918.)

Bei der vom Verfasser (Le Caoutchouc et la Guttapercha, Oktober 1917) veröffentlichten kolorimetrischen Methode zur genauen Bestimmung des Azetanilids in Zelluloiden macht sich die Unsicherheit der Färbung der durch folgende Kuppelung erhaltenen Lösungen unangenehm bemerkbar:

$$C_6H_5N = N - Cl + C_{10}H_5 \begin{cases} OH\ (2) \\ SO_3Na\ (3) \\ SO_3Na\ (6) \end{cases} \longrightarrow$$

$$C_6H_5N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} OH\ (2) \\ SO_3Na\ (3) \\ SO_3Na\ (6) \end{cases} + HCl.$$

Indem man aber die erhaltenen Lösungen im geeichten Kolben auf 1 l oder sogar 2 l verdünnt, läßt sich die Empfindlichkeit der Methode beträchtlich vermindern. Obgleich die orange Farbe, die bei der Kuppelung von Diazobenzolchlorid mit β-Naphtholdisulfonsaurem Natrium (2, 3, 6) entsteht, in mäßiger Lösung von Salzsäure oder Natronlauge nicht merklich angegriffen wird, so ist es trotzdem zweckmäßig, daß man sich mit blauem Lackmuspapier davon überzeugt, daß die Flüssigkeiten nur schwach sauer sind. Neben Azetanilid können aber auch noch andere Anilide verwendet werden. In allen diesen Fällen ist eine Trennung nach der Wasserdampfdestillation in alkalischer Lösung möglich, da die Säure des betreffenden Anilids als Natriumsalz im Destillationskolben zurückbleibt, während Anilin und Kampfer in die Vorlage übergehen. Methylazetanilid würde dann Methylanilin und Aethylazetanilid Aethylanilid liefern. Beide sind aber sekundäre Basen und können also keine Diazoderivate liefern. Es würde also erst nötig sein, durch Erhitzen auf 300° ihre molekulare Umlagerung nach folgender Gleichung zu bewirken:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} > NH = H_2N - C_6H_4 - R.$$

Die Nitrosierung der sekundären Base verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} > NH + NO - OH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} > N - NO + H_2O$$

Das Verfahren wird verzögert, aber keine Störung der Bestimmung des Azetanilids.

Um Aethylazetanilid, Methylazetanilid und Azetanilid in einem Zelluloid nachzuweisen, führt man die Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Natron- oder Kalilauge aus, trennt die Basen vom Kampfer in der vom Verfasser bereits früher angegebenen Weise (Le Caoutchouc et la Guttapercha, Oktober 1917) und versucht sie zu charakterisieren.

Man fügt zu einem aliquoten Teil der Lösung eine klare Chlorkalklösung. Eine auftretende Purpurfärbung, die in braun übergeht und auf Zusatz von Schwefelammon rot wird, zeigt die Gegenwart von Anilin an. Diese Färbung entsteht nicht mit Aethyl- und Methylanilin. Gesichert wird dieses Ergebnis noch durch einen Diazotierungsversuch. Endlich ist dann noch das Chlorhydrat des Anilins in Aether unlöslich, während die Chlorhydrate des Aethyl- und Methylanilins löslich sind. Die ätherische Lösung wird filtriert, verdampft und getrocknet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und in Gegenwart von etwas Salzsäure der Einwirkung von $NaNO_2$ unterworfen. So liefert Methylanilin Methylphenylnitrosamin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > N - NO,$$ das leicht kristallisiert, rotbraun gefärbt ist und bei + 14° C. schmilzt. Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt gibt es eine kirschrote Flüssigkeit, die nach Verdünnen und Zufügen eines Ueberschusses von Pottasche prächtig blau wird. Alkoholische Salzsäure verwandelt es in das isomere Nitrosomethylanilin $NO \cdot C_6H_4 - NHCH_3$, das grünlich kristallisiert und bei 118° schmilzt. Das Chlorhydrat des Aethylanilins gibt ebenfalls mit $NaNO_2$ ein Nitroderivat $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > N - NO$, aber die Reaktion liefert außerdem Phenol, Aethylnitrat unter Entweichen von Stickstoff. Das Nitrosoäthylanilin ist ein gelbliches Oel mit bittermandelartigem Geruch. Es gibt wie alle Nitrosamine die Liebermannsche Reaktion. K.

Ch. Baskerville und H. S. Riederer: Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel. (Le Caoutchouc et la Guttapercha, 10, S. 6659 u. f. 1913.)

In einer Reihe von Industriezweigen ist der Tetrachlorkohlenstoff mit ausgezeichneten Resultaten als Ersatz für Benzin zu Extraktionszwecken eingeführt worden. Sein Hauptvorteil liegt in seiner Unentflammbarkeit und darin, daß seine Dämpfe mit Luft gemischt nicht explosiv sind. Durch den Gebrauch nicht brennbarer Materialien stellen sich dann aber die Prämiensätze für Feuerversicherung bedeutend niedriger und außerdem kommen kostspielige Sicherheits-

apparate in Wegfall. Ferner ist der Tetrachlorkohlenstoff eine einheitliche Substanz, die sich durch einfache Destillation zurückgewinnen läßt, während bei Gemischen die neuere fraktionierte Destillation angewendet werden muß. Ein weiteres Erfordernis für Extraktionsmittel ist, daß es vollkommen flüchtig ist und dem Stoffe der extrahiert wurde, oder zu extrahieren war, keinen ihm eigenen Geruch gibt. So hat man z. B. gefunden, daß Knochenfett, die man mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten hatte, an Qualität bedeutend höher stand als mit Petroläther extrahiertes. Tetrachlorkohlenstoff löst Fette, Harze und Öle so leicht wie Benzin. Auch gefriert er nicht bei den Temperaturen eines strengen Winters, da sein Gefrierpunkt bei —24,7° liegt. Was anbelangt die physiologischen Wirkungen beim Einatmen hat man gefunden, daß Tetrachlorkohlenstoff quantitativ weniger schädlich ist als Benzin. Sein Siedepunkt liegt bei 76°, also niedriger als derjenige des Petroleumextraktes, der gewöhnlich verwendet werden (70—120°). Seine Dichte ist 1,63 und er besitzt wie gleich Schwefelkohlenstoff den Vorzug, schwerer als Wasser zu sein. Diesen Vorteilen stehen aber auch gewisse Nachteile gegenüber. Zunächst ist sein Preis momentan für Extraktionszwecke ziemlich hoch. Auch greift er Eisen und Kupfer besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit an, so daß man mit Blei oder Zinn ausgekleidete Gefäße verwenden muß. Absolut trockener Tetrachlorkohlenstoff besitzt diesen Nachteil nur in sehr geringem Maße. Plohue und Tanchelne behaupten, daß er sich unter Auftreten von HCl zersetzt und daß man diese Zersetzung durch Zusatz von 1—5 pCt. Terpentinöl oder anderen Kohlenwasserstoffe vermeiden kann, die eine große Affinität für Sauerstoff haben. Bocherville und Herzer fanden, daß chemisch reiner Tetrachlorkohlenstoff sogar Phosgen wird am ehesten im Lichte gebildet, und diese Zersetzung wird durch Salz- oder Schwefelsäure beschleunigt. Am Schlusse der Veröffentlichung machen die Verfasser Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse von Asphalten, Bitumen, Asbest und Nitrocellulose, Kautschukarten in Tetrachlorkohlenstoff. K.

Bücher-Besprechungen.

Les Caoutchoucs Artificiels par L. Vealee Decleau, Ingenieur au Laboratoire d'essais de l'A. C. F. Paris, H. Dunod et E. Pinat, Editeurs 1912. Oktav 114 Seiten.

Das vorliegende Buch ist wohl aus dem Bestreben des Verlages entstanden, Interessenten in Frankreich Gelegenheit zu geben, sich auf den so plötzlich zu einer eigenen Wissenschaft ausgewachsenen Kautschukchemie schnell zu informieren. Herr Vealee Decleau hat sich dieser Mühe unterzogen und die kurze Schrift verfaßt, welcher auf Vollständigkeit gar keinen Anspruch erheben kann. Er betrachtet die Kautschukchemie lediglich vom Standpunkt französischer Patentanmeldungen und berücksichtigt diejenigen anderer Länder wenig oder gar nicht. Es liegt hierin eine große Überschätzung der Stellung der französischen Patente. Da die meisten Patentanmeldungen zuerst in Deutschland und England auf diesem Gebiete gemacht worden sind und erst in zweiter Linie in Frankreich eingereicht wurden, gewinnt man so ein ganz schiefes Bild von der historischen Entwicklung. Danach würde z. B. die Badische Anilin- und Sodafabrik die Priorität vor den Elberfelder Farbenfabriken besitzen.

Ich könnte noch mehrere nicht unwesentliche Ausstände erheben, es bleibt jedoch die Wichtigkeit des Büchleins überzuführen, wollte man sich ausführlicher damit befassen. Irgend etwas welches anderswo nicht schon besser oder ausführlicher behandelt worden wäre, habe ich nicht entdecken können. Darauf hingewiesen sei noch, daß der Verfasser die leidige Französische Nachlässigkeit gegen fremdländischen Namen nicht überwinden konnte, so darf man Eldesfeld, Willstetter statt Willstätter, Hellmsen statt Holzmann, Staudiger statt Staudinger. Der Name des Unterzeichneten wird ständig mit einem Akzent versehen. Hoffentlich, was leider in französischen Zeitschriften nicht üblich war und wogegen ganz entschieden Einspruch zu erheben ist. C. Harries.

„Der Manihot-Kautschuk. Seine Kultur, Gewinnung und Präparation." Von **A. Zimmermann.** (Jena 1913, Verlag Gustav Fischer.)

Ein gediegenes und wohldurchdachtes Werk liegt in diesem Buche vor uns. Die reichen Erfahrungen, die der bekannte Gelehrte Professor Dr. A. Zimmermann, der Direktor des Kaiserl. Biologisch-landwirtschaftlichen Instituts in Amani, im Laufe seiner langjährigen Tätigkeit zu sammeln Gelegenheit hatte, sind in diesem Buche in sorgfältiger Weise geordnet niedergelegt. Dabei merkt man aus jeder Zeile, daß der Verfasser auch die gesamte moderne Kautschukliteratur vollkommen beherrscht. Das Buch gliedert sich in 21 Abschnitte und zwar: Beschreibung der verschiedenen Kautschuk liefernden Arten und Varietäten, die verschiedenen Manihot-Arten in ihrem natürlichen Standorten, der Anbau in den verschiedenen Ländern, die Variabilität und Zuchtwahl, die Kultur von Manihot Glaziovii, die Kultur der anderen Manihot-Arten, Schädlinge und Krankheiten, die Milchsaftgefäße und der Milchsaft, die Zusammensetzung des Milchsaftes, das Austreten des Milchsaftes bei Verwundungen, die Entstehung des Milchsaftes, die Funktion des Milchsaftes, die Entstehung des Kohlhautes aus dem Milchsaft, die Kautschukgewinnung bei Manihot Glaziovii, die Kautschukgewinnung bei anderen Manihot-Arten, die Untersuchung des Kautschuks, das Klebrigwerden des Kautschuks, die Farbe des Kautschuks, die Präparation des Kautschuks, die Erträge und die Rentabilität der Pflanzungen, die anderweitige Verwendung der Kautschukbäume.

Für den Kolonial-, Kautschukkommerzienten, Kolonialfreund, Kautschukchemiker ist dieses Buch eine wertvolle Bereicherung.

Dr. R. Ditmar.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. 262832 vom 28. 7. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Monochlorbutylenglykoläther. Es wurde gefunden, daß beim Behandeln von 1,3-Butylenglykol mit konzentrierter wässeriger Salzsäure der Monochlorbutylenglykoläther entsteht, dem wahrscheinlich die Konstitution

$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

zukommt. Der neue Körper soll zur Darstellung von Erythren Verwendung finden. Es wird z. B. 1 Teil 1,3-Butylenglykol mit 4—5 Teilen konzentrierter (40 %iger) wässeriger Salzsäure geschüttelt. Unter Erwärmung scheidet sich allmählich ein Öl ab. Man schüttelt 11 Stunden, neutralisiert mit Soda, sättigt mit Kochsalz und extrahiert mit Aether oder Benzol. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhält man den Monochlorbutylenglykoläther in guter Ausbeute als farblose, wohlriechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 82—87° bei 18 mm Druck.

D. R.-P. 262841 vom 26. 7. 1912. Zus. z. D. R.-P. 241895. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Leverkusen b. Köln und in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Das Verfahren des Hauptpatentes besteht darin, daß man Cyklohexanol oder seine Homologe bei Temperaturen über 600° zersetzt. Diese Zersetzung verläuft nun wesentlich besser und ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn man, anstatt wie in den Beispielen des Hauptpatents angegeben, eines Eisenrohres oder eines mit Eisenspänen gefüllten Porzellanrohres andere Reaktionsgefäße benutzt, die aus Quarz, Platin, Silber usw. bestehen und in denen die Verwendung oxydierter Materialien wie Eisen, Nickel usw. vermieden ist. Man kann die Reaktion auch im Vakuum oder unter Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel ausführen. Es werden z. B. 150 Teile Cyklohexanol durch eine angeglühte Quarzröhre schnell hindurchdestilliert. Es entwickelt sich ein Gas, das große Mengen Erythren enthält. Zugleich gewinnt man etwa 16 Proz. des angewandten Materials unverändert zurück und kann es von neuem einsetzen. Irgendwelche Verschmierung tritt nicht ein, die Ausbeute an Erythren erreicht 47—50 Proz. der Theorie. K.

D. R.-P. Nr. 263343 vom 21. III. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Zyklopentan, dessen Homologe und Derivate werden bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung befördernden Mitteln, bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck, in Gegenwart oder Abwesenheit von indifferenten, als Verdünnungsmittel wirkenden Gasen mit Hilfe von direkt erhitzten Kontaktkörpers oder heißen Flächen zersetzt und aus den so erhaltenden Gasgemischen wird das Erythren abgeschieden. Es wird z. B. 1 Methylzyklopentanol (5) in Dampfform durch ein von außen auf dunkler Rotglut erhitztes Kupferrohr geleitet. Im Innern der glühenden Zone des Rohres befindet sich ein Silberdrahtnetz. Die Spaltung erfolgt momentan unter lebhafter Gasentwicklung. Die gebildeten Gase enthalten bedeutende Mengen Erythren. Es können noch verwendet werden Methylzyklopentan, Dimethylzyklopentane oder -pentanole oder andere Alkyl-, Aryl-, Alkyloxy- oder Halogenderivate oder Gemische dieser Körper. S.

D. R.-P. Nr. 263195 vom 10. 11. 1910. Aktieselskabet Lignum in Kastrup b. Kopenhagen. Verfahren zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus Hölzern z. B. Juniperusarten, um diese zur Verarbeitung auf Bleistifte oder für sonstige Zwecke geeignet zu machen. Viele Holzarten, insbesondere die für die Bleistiftdarstellung, mit die hier beispielsweise Bezug genommen wird, verwendeten sogen. Bleistiftzedern (Juniperusarten) enthalten ätherische Öle und Harze, welche beim Pudern des Holzstiftes einen ungünstigen Einfluß ausüben, ein Unterstand, der sich auch bei der Verwendung des Holzes zu anderen Zwecken, so zur Herstellung von Musikinstrumenten, bemerkbar macht. Zufolge der Erfindung werden diese störenden Öle und Harze dadurch entfernt, daß man das Holz mit überhitzten Dämpfen flüchtiger Lösungsmittel, wie Alkohol, Benzol, usw., die mit ätherischen Ölen beladenen Dämpfe sodann kondensiert, das Kondensat zwecks Gewinnung der flüchtigen Bestandteile des Holzes erforderlichenfalls unter Vakuum verdampft und die Dämpfe wieder in den Extraktor zurückführt. Der Extraktor und auch die Hölzer können während der Extraktion erhitzt werden. Das vorliegende Verfahren wird ausgeführt wie folgt: Man bringt das Holz in luftdicht schließende Apparate und läßt das Lösungsmittel, also Alkohol, Benzol o. dgl. nicht in flüssigem, sondern in dampfförmigem, überhitztem Zustand einwirken. Der Dampf dringt in alle Poren und Zellen des Holzes ein und entfernt dadurch die darin enthaltenen löslichen bzw. flüchtigen Stoffe. Das Verfahren hat den Vorteil, daß mit wesentlich geringeren Mengen an Lösungsmittels gearbeitet

werden kann, so daß sich auch die Kosten für die Durchführung des Verfahrens erheblich verringern. Anstatt bei gewöhnlichem Druck zu arbeiten, kann vor Beginn der Behandlung der Hölzer mit den Dämpfen die Luft aus den Behältern entfernt werden. Man kann auch die Behandlung des Holzes mit den Dämpfen bei vermindertem Druck durchführen. Auch kann es, um eine vorzeitige Kondensation der Dämpfe zu verhindern, von Vorteil sein, das darin befindliche Holz während des Absaugens der Luft und außerdem bei [illegible] auch während der Behandlung des Holzes mit den Dämpfen in geeigneter Weise zu heizen. Die mit den Hölzern in Berührung gekommenen Dämpfe werden zwecks Gewinnung der ersteren gekühlt unter Vakuum abgesaugt und sodann von neuem in den Kreislauf des Verfahrens eingeführt. K.

Französisches Patent Nr. 453135. Eugenio Gobernon. Verfahren zur Holzimprägnierung. Man wendet einen mit Sicherheitsventilen versehenen Imprägnierzylinder, ein Hilfsgefäß für Kreosot, ein erhitztes Heizreservoir und einen Dampfkondensator an. K.

Französisches Patent Nr. 451443. René Paul Gabriel Baret. Verfahren und Vorrichtung zum Wiedergewinnen von dem Kautschuk hinzugemischtem Naphtha. Der Kautschuk wird erhitzt und die Benzindämpfe kondensiert. K.

Französisches Patent Nr. 454677. Verfahren um die das Holz zerstörenden, lebenden Parasiten zu vernichten. Man imprägniert das Holz mit einer Lösung eines Doppelsulfocarbonats von Zink und Alkali. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 66093. Heinrich Lindemann in Triebes (Reuß). Verfahren zum Konservieren von Holz. Das Holz wird nach vorheriger Austrocknung mit einer wässerigen Lösung von Baryum- oder Strontiumpolysulfid unter Druck behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59518. Albert Schieffler in Wien. Verfahren zur Entfernung von Harzen aus Rohkautschuk durch Behandlung mit Phenol oder Kresolen. Man verwendet als Gemisch von Phenol oder Kresol mit anderen bekannten Harzlösungsmitteln, um je nach dem Grad der Einwirkung auf den Kautschuk das Harz und Empfindlichkeit desselben entsprechend zu regulieren. K.

Belgisches Patent Nr. 253961. E. Baxl in Radengl. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen mittels Rhodansalzen und zur Erzeugung von Zelluloseprodukten aus solchen Lösungen. Das Verfahren besteht in der Anwendung von stark gekühlten Schmelzflüssen mit einem Gehalt von 60—77%. S.

Belgisches Patent Nr. 251124. O. Müller in Köln. Verfahren zur Herstellung niederer Zelluloselösungen. Man mischt durch Rühren Kupfersalze mit einer Lösung von Kochsalz, die Glyzerin enthält und behandelt die Mischung mit Ammoniak und Ammonsalzen. S.

Belgisches Patent Nr. 253353. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern der Zellulose. Die in Aceton unlöslichen Acetylcellulosen werden durch Hitze in in Aceton lösliche Produkte umgewandelt. S.

Belgisches Patent Nr. 253516. Dr. C. Rade & Co. in Wandsbeck. Verfahren zur Herstellung einer Campherdämpfen von Camphen und Isobornylacetat mit Hilfe von Pinenchlorhydrat oder ähnlichen Gemischen, die diese enthalten. Die genannten Stoffe werden mit einer Fettsäure und fettsaurem Zink erhitzt. Nach der Reaktion wird ein gewisser Teil der entstehenden Säure so zugesetzt, daß alles bei der Reaktion gebildete Zinkchlorid in fettsaures Zink zurückverwandelt wird. S.

Belgisches Patent Nr. 254511. Th. Chandelon. Verfahren zur Wiedergewinnung des Alkohol und Aether dämpfe aus der Luft von Arbeitsräumen. Man benutzt Chlor-, Brom- und Nitroderivate aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt höher als 100° liegt. S.

Belgisches Patent Nr. 251431. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von [illegible] Ketylenglycol. Man reduziert Aldol elektrolytisch in saurem Medium. S.

Belgisches Patent Nr. 254368. L. Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Aethern der Zellulose und ihrer Derivate. Man ersetzt den Hydroxylwasserstoff der Zellulose durch Alkoholradikale und den für die Herstellung von Aethern geeigneten Methoden. S.

Belgisches Patent Nr. 254537. Vereinigte Glanzstoff-fabriken A.-G. in Elberfeld a. M. Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose. Die nitrierte Masse wird unmittelbar nach der Nitrierung mit gekühlter Säure gewaschen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1 [illegible]. Karl Hamilton Schmidt und Moritz Kleiderlein in Dresden. Verfahren zur künstlichen Färbung von Hölzern. Die nicht ganz trockenen Hölzer werden bei erhöhter Temperatur der Einwirkung eines gasförmigen, flüchtigen Stoffes (Ammoniumlöslich) in Gegenwart eines hygroskopischen Stoffes (Kalk) ausgesetzt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Patentklasse 22).

D. R. P. Nr. 263[illegible] vom 4. III. 1913. Camillo Moldenhauer in Starnberg. Verfahren zur Gewinnung von Harzen bzw. harzartigen Mischungen aus natürlichen Harzgemengen und Rohharzen. Die Rohharze z. B. Stockland Steinkohlen-, Schwefel- oder harzhaltiger Gemischteer Montanwachs werden in Schwefeläther von 50 % aufgenommen und aus den erhaltenen Lösungen werden die Harze durch nachfolgende Verdünnung ausgeschieden. S.

D. R. P. Nr. 294405 vom 1. I. 1912. Adalen Giesl in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Klebemittels oder Pflanzenklebers aus den Körnern des Johannisbrotbaumes. Die Körner werden in der Wärme (bei 90—100° C.) mit einer Lösung von Borax in Alkalilauge entschält. Zweckmäßig werden alsdann die entschälten Körner vor dem Vermahlen mit einer Borsalzlösung behandelt, damit sie quellbar und wasserlöslich werden. Die vermahlene Masse wird nach der Entfernung des Überschusses durch Auswaschen mit Wasser mit Invertzucker versetzt, um sie wieder löslich zu machen. K.

Britisches Patent Nr. 6364/1912. Frederick Kimberley Loewenthal in Kimberley (Südafrika). Masse zum Kagaverfahren des Innengewindes von Kammstiften. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Kalk, Ton und Pfeifenton oder einem anderen feinen Ton. Die [illegible] Masse wird mit Wasser angerührt. K.

Britisches Patent Nr. 28101/1912. Lentner & Company und Gaston Schleehon in Antwerpen (Belgien). Verfahren zur Herstellung eines als Leimersatz verwendbaren gummiartigen Produktes. Es werden zunächst Glukose und Gummi lenig vermischt, dann werden Harz und Gummiarabikum bis zum Flüssigwerden erhitzt und sodann mit Naphtha und gepulvertem Kork versetzt. Hierauf werden beide Produkte gemischt und dann Talkum und Wasser zugemischt. K.

Französisches Patent Nr. 17134 (1. Zusatz zu Patent Nr. 438291). Perkins Glue Company. Man mischt Stärke mit Alkali und Wasser und zwar von solcher Temperatur und in solcher Menge, daß die Stärke nicht quellen kann. K.

Französisches Patent Nr. 17131 (2. Zusatz zum Patent Nr. 438291). Perkins Glue Company. Man unterwirft die dickflüssige Lösung von Stärke, Alkali und Wasser einem langen Rühren. K.

Französisches Patent Nr. 453436. The Gum Tragasol Supply Company. Verfahren zur Herstellung radialartiger Produkte. Man entfaltet Getreidekörnern mit Hilfe geeigneter Mittel die darin enthaltenen Farbstoffe und dann die Gummisubstanz. K.

Französisches Patent Nr. 451402. Michael Haugel. Vorrichtung zum Kochen und Erhitzen des Leimes. In dem Deckel eines Erhitzungsgefäßes sind Gaßrengen nach Einsetzen konischen Leimsopfe angebracht. K.

Französisches Patent Nr. 154379. Aga Lederindustrie G. m. b. H. flüssiger Leim zum Leimen von Leder. Der Leim besteht aus einer mit einer organischen Säure (Oxalsäure) versetzten Zelluloidlösung (in Aceton). K.

Französisches Patent Nr. 463245. Louis Collardon. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden oder Ketonen. Man mischt die Kondensationsprodukte von Phenolen oder Kresolen und Formaldehyd oder Acetonformaldehyd mit Hilfe geeigneter mechanischer Vorrichtungen mit Zellulosestern, setzt zu und fügt noch Kautschuk oder dergl. zu. K.

Französisches Patent Nr. 454993. Oskar Kulhanek. Verfahren zur Herstellung eines isolierenden, dichtenden und Massen u. dgl. füllenden Masse. Man löst Trinidad asphalt mit Paraffin, setzt Leinöl zu, kocht und dickt ab, kocht nochmals und setzt Sikkativ an. K.

Französisches Patent Nr. 454982. [illegible] Dantel & Co. Isolierender und wasserdichtender Materialen. Man mischt Holzkörner mit Mineral- oder Pflanzenöl. K.

Schweizerisches Patent Nr. 591[illegible]. Heinrich Siegler in Köln a. Rh. Kitt und Anstrichmittel. Das Mittel ist durch einen Gehalt an Hefe gekennzeichnet. Es besteht z. B. aus Preßhefe und Natriumhydroxyd. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent Nr. 131/11. L. Lador H. Jacquemin und die Société anonyme des Soieries de Maransart. Verfahren zur Fällung von Viskose bei der Erzeugung künstlicher Seidenfäden, von Films und anderen Produkten aus regenerierter Zellulose. Cross und Bevan haben geeignet das Kochsalz Alkalizellulosexanthogenat aus wässeriger Viskoselösung fällt ohne es zu zersetzen. Hierauf ist ein Verfahren zur Reinigung roher Viskose aufgebaut worden. Kochsalz ist aber noch niemals, auch nicht nach Zusatz von irgend einer starken oder schwachen Säure zum Fällen von Viskose für die Herstellung von Fäden, Films usw. benutzt worden. Die bekannten Verfahren verwenden zum Fällen von Viskose besonders Ammonsulfat, Schwefelsäure und Salz oder die saueren Salze wie Bisulfate. Andere Verfahren empfehlen den Zusatz von Glukose, Sulfiten usw. zu besonderen Zwecken. Die vorliegende Erfindung beruht darauf, ein Fällbad aus einem anderen Salz als Ammonsulfat und einer anderen starken Mineralsäure als Schwefelsäure. Eine besonders geeignete Mischung ist die folgende: 4 Liter konzentrierter Kochsalzlösung und 1 Liter konzentrierter Salzsäure des Handels mit 3—4 Proz. freier Chlorwasserstoffsäure (10 bis 15 Proz. HCl d. Ref.). Die Salzsäure hat vor der Schwefelsäure große Vorteile infolge ihrer Flüchtigkeit. Sie wirkt weniger zerstörend

auf die Apparate, die Kleider und die Personen, auf die sie während der Bearbeitung der Seide spritzt. Es erleichtert ferner das Waschen der Seide, auch wenn noch überschüssige Seide beim Trocknen an der Luft oder bei höherer Temperatur und ist [illegible] nicht teuerer als Schwefelsäure. An Stelle des Kochsalzes können alle löslichen Alkalisalze verwendet werden, ferner Erdalkali- und sogar Schwermetallsalze (Chloride, Sulfate usw.) und besonders die Salze und Oxyde, die sich in Chloride unter Entwicklung von Salzsäure umwandeln. Das Fällbad darf nur [illegible] erhitzt werden. Die verhältnismäßig niedere Temperatur verhindert die rasche Entwicklung von Gasen wie Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxyd und es wird so ein glatter, glänzender und fester Faden erhalten. Eine vorherige Reifung der rohen Viskose ist nicht unbedingt erforderlich; die Viskose muß aber eine geeignete Zusammensetzung haben, die in weiten Grenzen schwanken kann. Z. B. kann die Viskose enthalten 60–70 kg NaOH auf 100 kg Zellulose und 10–12 kg Zellulose in 100 kg Viskose. Die mit dem Kochsalz-Salzsäurebade gefällten Fäden zeigen, da auch die Zersetzungsprodukte der Viskose aus ausgefällt wurden, die an Stärke noch zunimmt, wenn man die Fäden einige Zeit an der Luft stehen läßt. Um diese Unreinigkeiten zu entfernen, ist es vorteilhaft, die Fäden durch ein zweites Bad von 1 proz. Zusammensetzung zu nehmen als das erste. Trotzdem das erste Bad allmählich angesäuert wird, ist der Faden doch immer genügend koaguliert, ehe er an die Spule, den Haspel oder einer anderen Aufwickelvorrichtung gelangt. Das zweite Bad wird nur wenig schwächer und verunreinigt nur sehr wenig. Es kann daher später als erstes Bad dienen. Das erste Bad kann übrigens durch Zusatz von Salzsäure nach dem Abfiltrieren oder Dekantieren der Unreinigkeiten verwendet werden. S.

Französisches Patent Nr. 454[illegible]. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten, die die Herstellung eines Fällbades für Viskoselösungen, für die Herstellung gelatinierter Gebilde ist es [illegible] teilhaft, als Fällungsmittel Säuren allein oder mit ihren Salzen zu verwenden, die mit den Natron der Viskose [illegible] Salze bilden. Man verwendet als Säure, welche die Einwirkung der Säure verstärken soll, solche Salze, wie z. B. das Natronsalz der gewählten Säure. Alle billige Säuren sind zu verwenden, besonders die nicht flüchtigen Säuren der Fettreihe, z. B. Milchsäure und Glykolsäure. Fügt man z. B. zu 1 Liter einer gesättigten Natriumlaktatlösung 150 g Milchsäure, so erhält man ein für die Fällung von Viskose geeignetes Bad, welches für das Zentrifugenspinnverfahren vorteilhaft ist und gestattet, die Fäden mit genügender Schnelligkeit abzuspinnen. Das Fällbad wird erhitzt angewendet. Die weitere Behandlung des gebildeten Fadens geschieht nach bekannten Verfahren. S.

Französisches Patent Nr. 455[illegible]. C. [illegible] und R. [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Viskose- und Nitrozellulose-Kunstseide. Bekanntlich hat die Nitrozellulose- und die Viskoseseide den Nachteil, im trockenen und besonders im feuchten Zustande weniger widerstandsfähig zu sein als die Naturseide. Die vorliegende Erfindung bezweckt, diesen Seiden eine höhere Widerstandsfähigkeit zu geben und sie damit für viele Verwendungen geeignet zu machen, die ihnen jetzt verschlossen sind. Das Verfahren der Erfindung besteht darin, daß man den Seiden Metallresinate, besonders Zink- oder Magnesiumresinat oder das Gemisch beider zusetzt. Der Zusatz dieser Resinate zu Kollodium oder Cuoxamlösungen erhöht ihren Schmelzpunkt [illegible]. So erhöht ein Zusatz von 4 Proz. Bleioxyd den Schmelzpunkt etwa von 74 auf 125° ein Zusatz von 4 Proz. von 6[illegible] auf 1[illegible]. Die Anwendung von Temperaturen von 100° gestatten, ohne daß die Seide in schädlicher Weise weich wird. In der Kälte verhindern die Resinate, daß die Seiden von Wasser durchdrungen werden und erhalten ihnen eine große Festigkeit. Sie machen die Seiden unangreifbar beim Waschen mit Seife oder Alkalilaugen. Die Metallresinate können den Viskose- oder Nitrozellulosesätzen zu jedem Verhältnis zugesetzt werden, da man jedoch Härten und die behandelten Produkte die Elastizität nehmen, so ist es erforderlich, daß der Zusatz an Resinaten 20 Proz. nicht übersteigt, damit das Endprodukt eine genügende Weichheit besitzt. Will man mehr Resinat anwenden und doch weiche Produkte erhalten, so muß man den Mischungen andere trocknende Öle und besonders Rizinus- oder Leinöl, Elaidin oder ein Gemisch dieser drei Stoffe zusetzen. Erhöht man den Kolloniumgehalt besonders den von Alkohol[illegible], oder gleichzeitig diese oben genannten Stoffe, so erhält man solche fertige Körper, die der Zelluloid in vielen Anwendungsformen ersetzen können. Die Resinate werden in folgender Weise hergestellt: man löst Harze, Kolophonium oder Gemische dieser Körper in Schwefelkohlenstoff oder Äther, je nachdem man das Resinat Viskose oder Nitrozellulose zusetzen will, setzt dann Oxyde oder Hydroxyde von Zink oder Magnesium oder Carbonate desselben in der für das Endprodukt geeigneten Menge zu, und rührt dann bis zur Lösung. Der Schwefelkohlenstoff oder das oder die Resinate enthält, dient zur Auflösung der Alkalizellulose in der üblichen Weise, oder auch wird das resinathaltige Äther zur Mischung mit Alkohol, Benzol oder Aceton zur Auflösung der Nitrozellulose. Der Zusatz von Zink- oder Magnesiumresinat oder des Gemisches der beiden von Aluminium- oder Wolframresinat hat selbst in geringen Mengen (2,5 Proz.) die Wirkung, daß er die Brennbarkeit des Produkts, die mit Nitrozellulose hergestellt wird, herabsetzt und die Denitrierung fast oder ganz entbehrlich macht. Das Spinnen der mit Resinat versetzten Viskose erfolgt in denselben Bädern wie bei gewöhnlicher Viskose. Das mit Resinat versetzte Kollodium wird an der Luft mit gewöhnlichen Rondellen versponnen. Für die Herstellung der Viskose ist es vorteilhaft, statt wässerigen Alkali alkoholisches Alkali für die Herstellung der Alkalizellulose zu verwenden. Die Reaktion verläuft in derselben Weise und außerdem die Lösung des resinathaltigen Alkalizellulose in Schwefelkohlenstoff vollzieht sich leichter. S.

Französisches Patent Nr. 455 [illegible]. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. und E. Bronnert. Verfahren zur Herstellung von Fäden oder Kunstgebilden mittels einer ammoniakalischen Kupferoxydzelluloselösung. Man weiß, daß eine konzentrierte Natronlauge besonders in der Wärme ein Fällmittel für Zellulose aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung ist. Auch schwächere Natronlaugen, bis zu 5 Proz., wirken noch fällend und geben zunächst Kupferoxydzellulose. Die Zähigkeit des Fadens ist natürlich um so geringer, je schwächer der Gehalt des Fällbades an Alkali ist. Dies ist ein Übelstand für das Spinnen, denn der Faden kann dann natürlich nur viel langsamer aufgewickelt werden. Wendet man noch schwächeres Alkali an, so erhält man dehnbare und dünnere Fällung, man hat aber eine Natronlauge unter 5 Proz. anwenden können, wenn man geeignete Transportvorrichtungen benutzt und eine konzentrierte Kupferzelluloselösung verwendete und die koagulierten Produkte mit einer konzentrierteren Lauge oder einer Säure nachbehandelte. So ist dies das sogenannte Streckspinnverfahren. Es ist ferner bekannt, daß man durch Zusatz löslicher Salze zur Natronlauge eine entsprechend schwächere Lauge verwenden kann. Es wurde nun gefunden, daß man durch Natriumacetat oder Natriumglykolat zwei außerordentlich leicht löslichen Salzen, das Gefäll der Fälle oder zu Ketten derart beträchtlich [illegible], oder daß die fällende Wirkung des Bades verstärkt wird. Verwendet man das Bad bei üblichen Temperaturen z. B. 50–70°, so erhält man mit einer Natronlauge von nur 2 Proz. starke Fäden von solcher Festigkeit, daß sie sich mit derselben Schnelligkeit aufspulen lassen wie Fäden die mit dem starke Natronlauge gefällt sind. Mit einer so schwachen Natronlauge [illegible]. Man löst z. B. in 100 ccm einer konzentrierten Natriumacetatlösung 2,5 g Ätznatron, erhitzt auf 50° und preßt in die Lösung durch Kapillaren von geeignetem lichten Durchmesser 14–22 mm die Kupferzelluloselösung. Die erhaltenen Fäden werden aufgewickelt. Beim nachfolgenden Waschen mit Wasser zur Entfernung der Natronlauge nehmen die Fäden nicht die bläulichen Färbung an, die für das mit der Faser und verschiedene Kupferhydroxyd charakteristisch ist und die sich z. B. zeigt, wenn man Natronlauge allein oder Natronlauge und Kochsalz anwendet. Die Fäden werden vielmehr das gründlich als wenn man konzentrierte Natronlauge und Zucker anwendet hätte. Diese Wirkung des Natriumacetats erklärt sich dadurch, daß es durch seine Phenolkarbonsäure im Stande ist, das Kupferzellulose einen Teil des Kupfers zu entziehen, wie es Zucker, Glukose und Glyzerin tun und es in Form von Hydroxyd in das Waschwasser überzuführen. Das zurückbleibende Kupfer ist in Form einer dunkelblauen festen Lösung von vollkommener Durchsichtigkeit und die blaue Farbe vorhanden. Man kann mit gleichem Erfolge die Salze anderer Oxysäuren, z. B. von Glykolsäure, Weinsäure oder Zitronensäure in konzentrierten Lösungen anwenden, wenn man verhältnismäßig wenig Ätznatron zufügt. Nach vollkommener Entkupferung durch Säuren hat man weiße Produkte von bemerkenswertem Glanze und großer Festigkeit und Plastizität. Die Verwendung der Salze der Oxysäuren schließt die Mitverwendung anderer Stoffe als Zucker usw. nicht aus. Man kann die oxysauren Salze auch der Spinnlösung oder der Spinnlösung und dem Fällbade zusetzen. Man kann die Lösung auch so herstellen, daß man Kupferhydrat, gleichzeitig usw. in Ammoniak löst, dann eine äquivalente Menge Ätzalkali zusetzt und schließlich die Zellulose auflöst. S.

Belgisches Patent Nr. 254219. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. und E. Bronnert in Elberfeld und Mülhausen. Verfahren zur Herstellung durchsichtiger Fäden oder anderer Produkte mit Hilfe einer Lösung von Zellulose in Kupfer. Man benutzt eine Natronlauge, die so schwach ist, als ob die Kongelt [illegible], z. B. eine Lauge von $2\frac{1}{2}$ Prozent, und als [illegible] mit Salzen von Oxysäuren. S.

Belgisches Patent Nr. 256451. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten. Man läßt eine Viskoselösung durch ein erhitztes Fällbad gehen, das man erhält, wenn man Milchsäure oder Glykolsäure zu einer Lösung eines Salzes derselben Säure setzt. S.

Belgisches Patent Nr. 255398. M. Denis in Mons. Verfahren und Vorrichtung zum Durchstoßen und Glätten der Ränder der Spinndüsen für künstliche Seide. Der feine Kanal der Spinndüse wird von einem Faden von geeigneter Dicke und Kapazität durchschlagen, der durch Schmelzen, Verbrennen oder Verflüchtigen des Fremdkörpers entfernt, die den Kanal verstopfte. S.

Belgisches Patent Nr. 263127. L. Lecoe, H. Jacquemin und Société anonyme des cellules de Mousseroil in Mons, Tournai und Courtrai. Saint Ghislain. Verfahren zum Fällen von Viskose für die Herstellung von künstlicher Seide, Films und anderen Produkten aus regenerierter Zellulose. Das Fällbad besteht aus einer Lösung eines Metallsalzes, das kein Ammoniaksalz ist und aus einer starken Mineralsäure, die nicht Schwefelsäure ist. S.

Belgisches Patent Nr. 253159. Firma K. Kollers in Plauen (i. Fa. Fr. Köllers in Plauen) D. Rel.). **Verfahren zur Herstellung von Kunstseidefäden mit Hilfe von Vikose.** Die Bobinen mit den darauf gewickelten Fäden werden in der wässerigen Lösung eines [illegible] Salzes in Rotation versetzt. S.

Belgisches Patent Nr. 253165. A.-G. Lainières in Brüssel. **Einrichtung zur direkten und kontinuierlichen Wiedergewinnung der Lösungsmittel bei der Herstellung künstlicher Seide oder ähnlicher Fadenprodukte.** Die Einrichtung besteht darin, daß auf der ganzen Oberfläche der bearbeiteten Produkte die Luft- oder Flüssigkeitsmenge verteilt und dann wieder angesaugt wird, die genügend ist, um die Lösungsmittel zu [illegible]. Die Organe der Spinnmaschinen für die Seide sind in einem Kasten mit Glasscheiben eingeschlossen. S.

Belgisches Patent Nr. 253161. A.-G. Lainières in Brüssel. **Verfahren zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel oder flüchtigen Produkte bei der Herstellung künstlicher Seide oder in anderen Industrien.** Das Verfahren beruht auf der Anwendung der Milchsäure oder ihrer Derivate. S.

Belgisches Patent Nr. 253706. L. Monty in Gand. **Verfahren zur Herstellung von Splendiden für künstliche Seide.** Die Splendiden sind aus Gold oder Platin, welches durch Metallisierung mit Ueberzügen versehen ist, die gegen chemische Einflüsse widerstandsfähig sind, z. B. Gold oder [illegible]. S.

Belgisches Patent Nr. 254161. E. Thiel in Berlin. **Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden.** Die Bildung der Fäden geschieht in Aetzfällungen von weniger als 5 Prozent Alkali, die mit Salzen, Alkoholen und ähnlichen neutralen, wasserlöslichen Stoffen versetzt ist. S.

Belgisches Patent Nr. 252406. Vereinigte Kunstseidefabriken in Kelsterbach a. M. **Verfahren zur Herstellung sehr glänzender Fäden, Filme und sonstiger Produkte aus Viskose.** Man setzt 1—3 Prozent Schwefelsäure zu gefälligter Salzlösung. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha usw.)
(Patentklasse 39a und b.)

D. R. P. Nr. 263164 vom 16. 12. 1910. Dr. Fritz Pollak in Berlin. Verfahren zur Herstellung unlöslicher Massen aus Phenolen und Formaldehyd. Läßt man nach dem Verfahren von Kleeberg (Ann. d. Chem. Bd. 273, S. 283) 40 prozentige Formaldehydlösung bei Gegenwart von Säuren auf Phenole einwirken, so bedarf es relativ bedeutender Säuremengen, um eine Kondensation einzuleiten. Die dann erfolgende Reaktion verläuft explosiv, und die entstandenen löslichen Zwischenprodukte gehen unmittelbar in die harten Endprodukte über. Da die Masse ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so findet im Innern eine bedeutende Wärmeentwicklung statt, wodurch rote Farbkörper gebildet werden. Gleichzeitig findet eine starke Verdampfung des Wassers und des Formaldehyds statt, deren Dämpfe die Masse blasig auftreiben. Die entstehenden unlöslichen Massen sind daher für technische Zwecke nicht verwendbar. Bringt man dagegen Phenole mit Lösungen von Formaldehyd, die stärker als 40prozentig sind, in Gegenwart geringerer Mengen von Säuren zur Einwirkung, daß hierbei zunächst [illegible] isolierbare zur Verarbeitung geeignete Zwischenprodukte entstehen, die dann durch Hitze gehärtet werden, so resultieren dauerhafte Produkte. Zweckmäßig verarbeitet man die als Zwischenprodukte auftretenden unlöslichen Massen im flüssigen oder festen Zustande gleichzeitig mit anderen neutralen Füllmaterialien und führt sie in das unlösliche Endprodukt über. Beispiel: 1,5 Teile Phenol, 62 Teile Paraform, 13,5 Teile Wasser und 0,6 Teile Phosphorsäure von 1,7 spez. Gew. werden im Olbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Sobald sich das harzige Kondensationsprodukt abgeschieden hat, wird das vorhandene Wasser bei 95—90° zurückgedrückt und die Masse [illegible] in Formen gefüllt und bei Temperaturen von 75—100° im Verlaufe mehrerer Stunden gehärtet. Die Masse ist an der Oberfläche, dort wo die Luft Zutritt hatte, rot gefärbt, im Innern aber weiß und außerordentlich dicht. Sie ist gut bearbeitbar, läßt sich gut sägen, bohren, stanzen, feilen usw. und besitzt gute Festigkeit und Zähigkeit. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Mannheim. Die Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Mannheim-Neckarau schreibt uns:

„In Nr. 17 Ihres Blattes vom 1. September 1913 bringen Sie folgende Notiz: »Die A.-G. Mannheimer Kunstseidefabrik hat ihren Betrieb eingelegt und 300 Arbeiter entlassen. Was den Betrieb [illegible] ist, nicht, ebensowenig sind [illegible] gegenüber [illegible] Fabrik welche [illegible] herstellt. Wie dadurch die Arbeiter auf [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] Einschränkung [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] Kunstseidefabriken mit den [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] Mitteln [illegible] [illegible] [illegible].«"

Wir bedauern, die unrichtige Notiz [illegible] einer Tageszeitung entnommen und gebracht zu haben und stellen den Sachverhalt wie vorstehend richtig. Es kann sich selbstverständlich nicht um die Rheinische Gummi- und Celluloidfabrik Mannheim-Neckarau handeln, da dieselbe zu den größten Betrieben des Großherzogtums Baden gehört und Weltruf genießt. — Ueber die von ihr unter der Bezeichnung „Auxinglas" hergestellte Kunstseide teilt uns die Firma noch mit, daß die Seide neben den [illegible] [illegible] Charakteristischen Qualitätseigenschaften große Vorzüge besitze, als sehr leichtes spezifisches Gewicht und außerordentliche Reißkraft; besonders bei dem Karbonisierverfahren für Luftspitzen werde dieselbe beliebt. Der Kunstseidefabrikation der Rheinischen Gummi- und Celluloidfabrik gehöre daher von Jahr zu Jahr größere Ausdehnung an.

Gesetze und Verordnungen.

Der Entwurf für einen deutschen Patentgesetzes. Von Dr. Callmann. Unterm 11. Juli d. Js. ist im deutschen Reichsanzeiger der vom Reichsamt des Innern ausgearbeitete Entwurf eines neuen Patentgesetzes veröffentlicht worden, um weiteren Kreisen Gelegenheit zur Meinungsäußerung über die darin vorgeschlagenen Neuerungen zu geben.

Beim Lesen wir den Entwurf näher, so erkennen wir ohne weiteres, daß er gegenüber dem zur Zeit geltenden Patentgesetz (vom 7. April 1891) eine überaus große Anzahl von Neuerungen aufweist. Nur wenige der bisherigen Bestimmungen sind gänzlich unverändert geblieben und gewinnt man daher den Eindruck, daß man mit diesem Entwurfe den wichtigsten Forderungen der interessierten Kreise entsprechen will und die im Laufe der Zeit zutage getretenen Uebelstände des derzeitigen Patentgesetzes zu beseitigen beabsichtigt.

Vorausgeschickt sei, daß man von dem Grundsatz der [illegible] Prüfung der Patentanmeldungen nicht abgegangen ist und daher auch nach den §§ 1 und 2 des Entwurfes Patente nur für neue, d. h. in den Druckschriften der letzten hundert Jahre nicht beschriebene oder im Inlande nicht offenkundig benutzte Erfindungen, die eine gewerbliche Verwertung gestatten, erteilt werden. Die Prüfung der Erfindung auf Neuheit unterliegt der Prüfungsstelle (dem Prüfer) im Patentamt (§ 21, § 24, § 26, § 31, § 33, § 34).

Eine wesentliche Neuerung ist die, daß gegenüber dem geltenden Recht die Rechte des Erfinders an seiner Erfindung hervorgehoben sind. So heißt § 3: **Auf die Erteilung des Patents hat der Erfinder Anspruch.** Unter mehreren Erfindern steht der Anspruch demjenigen zu, der die Erfindung zuerst bei dem Patentamt angemeldet hat. Ist die Erfindung in einem Betriebe gemacht und auf bestimmte Personen als Erfinder nicht zurückzuführen, so ist derjenige als Erfinder anzusehen, für dessen Rechnung der Betrieb verwaltet wird.

In dem Verfahren vor dem Patentamt gilt der Anmelder als Erfinder. [illegible]"

Weiter schreibt § 4 vor: „Der Erfinder kann von demjenigen, welcher den Erfinder an sein[er] die Erfindung angemeldet hat, verlangen, daß er die Anmeldung ihm überträgt oder mit zurücknimmt. Er kann, wenn die Anmeldung zum Patent geführt hat, von dem Patentinhaber verlangen, daß er ihm das Patent überträgt oder dem Patentamt gegenüber auf das Patent verzichtet. Der Anspruch ist ausgeschlossen, wenn er nicht vor Ablauf eines Jahres nach der Bekanntmachung des Patentes (§ 37) durch Klage geltend gemacht ist.

Unter mehreren Erfindern steht der Anspruch auf Uebertragung demjenigen zu, der zuerst zur Kenntnis des Patentamts bringt, daß er Klage erhoben hat."

§ 5. „Die Anmeldung des Erfinders steht die Anmeldung eines anderen, der nicht Erfinder ist, nicht entgegen, wenn der Erfinder vor Ablauf eines Jahres seit der Bekanntmachung des Patents (§ 37) die Anmeldung bewirkt hat. Auch wird in diesem Falle die Neuheit der Erfindung nicht dadurch berührt, daß sie nach der früheren Anmeldung in öffentlichen Druckschriften beschrieben oder im Inlande offenkundig benutzt ist."

§ 6. „Der Erfinder hat Anspruch darauf, daß er bei Erteilung des Patents und in den Veröffentlichungen des Patentamts als Erfinder genannt wird. Die Zustimmung dessen, dem das Recht aus der Anmeldung oder aus dem Patente zusteht, ist erforderlich. Die Zustimmung ist dem Patentamt gegenüber zu erklären; sie ist unwiderruflich.

Der Erfinder, dessen Erfindung ein anderer, der nicht Erfinder ist, angemeldet hat, kann von demjenigen, dem das Recht aus der Anmeldung zusteht, verlangen, daß er die Zustimmung erteilt. Der Anspruch ist ausgeschlossen, wenn er nicht vor Ablauf eines Jahres nach der Bekanntmachung des Patents (§ 37) durch Klage geltend gemacht ist."

§ 10. „Die Ansprüche des Erfinders, der in einem gewerblichen Betriebe angestellt ist, gehen, soweit nichts anderes vereinbart ist, auf den Unternehmer über, wenn die Erfindung ihrer Art nach im Bereiche der Aufgaben des Unternehmens liegt und die Tätigkeit, die zu der Erfindung geführt hat, zu den Dienstobliegenheiten des Angestellten gehört. Ausgenommen sind die in § 6 bezeichneten Ansprüche.

Der Angestellte kann, wenn das Patent erteilt ist, von dem Unternehmer eine Vergütung verlangen. Ist über Art und Höhe der Vergütung weder durch Bemessung des Gehalts oder Lohnes noch sonst eine Vereinbarung getroffen, so

bestimmt darüber der Unternehmer nach billigem Ermessen. Die Bestimmung erfolgt durch Erklärung gegenüber dem Angestellten; die Vorschriften des § 315 Abs. 2 des Bürgerlichen Gesetzbuches finden Anwendung.

Ist vereinbart, daß dem Angestellten keinerlei Vergütung für künftige Erfindungen zustehen soll, die auf den Unternehmer übergehen, so kann sich die Unternehmung hierauf nicht berufen.

Die Betriebe, Anstalten, Anlagen und dergleichen, welche unter der Verwaltung des Reichs, eines Bundesstaats, einer Gemeinde oder eines Gemeindeverbandes stehen, sind als gewerbliche Unternehmen im Sinne des Abs. 1 nicht anzusehen."

Mit diesen Bestimmungen wird dem Wunsche, dem Urheber eine Erfindung sein Recht zu wahren, so lange nachgekommen.

Eine weitere wichtige Neuerung ist aus § 11 zu ersehen, gemäß welchem das Patent fünfzehn Jahre dauert von der Veröffentlichung der Anmeldung an. Bisher rechnete die fünfzehnjährige Patentdauer vom Tage der Anmeldung an. Damit ist einer Kürzung der Patentschutzdauer durch eine eventuelle Verzögerung der Prüfung vorgebeugt.

§ 12 bestimmt, daß für das Patent mit Beginn jedes Jahres der Dauer bei dem Patentamt eine Gebühr zu zahlen. Sie beträgt für die ersten fünf Jahre je fünfzig Mark, erhöht und weiterhin jedes Jahr um fünfzig Mark steigt.

Dem Anmelder oder Patentinhaber, der seine Bedürftigkeit nachweist, kann das Patentamt die Gebühren für die ersten drei Jahre bis zum Beginne des vierten Jahres stunden. Gestundete Gebühren sind erlassen, wenn das Patent innerhalb der ersten vier Jahre erlischt."

Bisher waren für die ersten fünf Jahre 530 Mk. zu zahlen, während nach dem Entwurf für diese Zeit 250 Mk. zu zahlen sind. Die Gebühren betragen nach dem geltenden Gesetz für 15 Jahre 5280 Mk., jetzt für die gleiche Zeit 3500 Mk.

Es hat also nach dem Entwurf eine erhebliche Herabsetzung der Jahresgebühren stattgefunden, eine Erleichterung, die dem wirtschaftlich schwachen Erfinder insbesondere während der ersten fünf Jahre der Patentdauer zugute kommen soll. Das Gleiche gilt von der Stundung der Jahresgebühren bis zum Beginne des vierten Jahres (bisher nur bis zum Beginne des dritten Jahres).

§ 13. „Die erste Jahresgebühr ist innerhalb der Frist von zwei Monaten nach der Veröffentlichung der Anmeldung (§ 21) zu zahlen und wird zurückerstattet, wenn die Anmeldung zurückgenommen oder das Patent versagt wird.

„Die weiteren Jahresgebühren sind innerhalb der Frist von zwei Monaten nach dem Beginne jedes Jahres zu zahlen; wird das Patent erst nach Ablauf eines Jahres von der Veröffentlichung der Anmeldung an erteilt, so sind die Gebühren für die bereits verflossenen Jahre und das begonnene Jahr innerhalb der Frist von zwei Monaten nachdem der Patentsucher von der Erteilung benachrichtigt worden ist, zu zahlen. Nachträglich ist die Zahlung mit einem Zuschlag von zehn Mark und zu bis zum Ablauf des dritten Monats nach der Fälligkeit zulässig."

Bisher sind die Jahresgebühren innerhalb einer Frist von sechs Wochen, nach dem Entwurf innerhalb einer Frist von zwei Monaten zu zahlen. Mit Zuschlag von zehn Mark hatte man nach den ersten sechs Wochen bisher nochmals sechs Wochen Frist zur Bezahlung der weiteren Jahresgebühren, jetzt mit Zuschlag noch einen Monat Frist.

Eine weitere Neuerung besteht darin, daß ein Patent wegen widerrechtlicher Entnahme nicht mehr willkürlich gekündigt werden kann. Ueberhaupt ist die Prüfung der widerrechtlichen Entnahme einer Erfindung (auch im Einspruchsverfahren) nach dem Entwurf nicht mehr Sache des Patentamts.

§ 15 bestimmt: „Verweigert der Patentinhaber einem anderen die Erlaubnis zur Benutzung der Erfindung auch bei Angebot einer angemessenen Vergütung und Sicherheit, so kann, wenn die Erteilung der Erlaubnis im öffentlichen Interesse geboten ist, dem anderen die Befugnis zur Benutzung zugesprochen werden (Zwangslizenz). Die Befugnis kann eingeschränkt erteilt und von Bedingungen abhängig gemacht werden."

Wesentliche Veränderungen bringt der Entwurf bezüglich der Organisation des Patentamtes.

Zunächst bestimmt § 18, daß dem Patentamt neben der Erteilung der Erklärung der Nichtigkeit und der Zurücknahme der Patente auch die Erteilung von Zwangslizenzen (§ 15) zustehen soll.

Gemäß § 20 des Entwurfes werden im Patentamt gebildet:

1. Prüfungsstellen für die Patentanmeldungen.

Diese Prüfungsstellen werden von einem ständigen technischen Mitglied (dem Prüfer) wahrgenommen (§ 21), dem ein bestimmtes Gebiet der Technik zur Bearbeitung zugewiesen wird und der selbständig die Patentanmeldungen und die Patente erteilt.

Nach dem geltenden Gesetz gibt es Vorprüfer, die gleichzeitig Mitglieder der Anmeldeabteilung sind. Die Patente werden von der Anmeldeabteilung erteilt. Es ist also die erste Instanz der selbständig auch Patente erteilende und Anmeldungen zurückweisende Prüfer, wodurch eine Vereinfachung des Geschäftsganges, eine straffe gesammelte Art der Prüfung und eine erhebliche Beschleunigung des Verfahrens (der ersten Instanz) erhofft wird. Wird ein Prüfer abgelehnt, so entscheidet die Patentabteilung (§ 2).

2. Patentabteilungen für die die (erteilten) Patente betreffenden und anderen nicht gesetzlich besonderen Stellen zugewiesenen Angelegenheiten, insbesondere für die Eintragungen und Löschungen der Patente in der Patentrolle (§ 27).

Diese Patentabteilungen haben also nur in rechtlichen und verwaltungsrechtlichen Fragen zu entscheiden und bestehen (§ 21) aus dem Vorsitzenden und den Prüfern der ihr zugewiesenen Gebiete der Technik. Für ihre Beschlüsse ist die Mitwirkung von drei Mitgliedern erforderlich.

3. Ein Senat für die Anträge auf Erklärung der Nichtigkeit und auf Zurücknahme von Patenten sowie Erteilung von Zwangslizenzen (Nichtigkeitssenat).

Dieser Senat entscheidet (§ 21), soweit das Gesetz nicht anders bestimmt, in der Besetzung von fünf Mitgliedern und besteht aus zwei rechtskundigen und drei technischen Mitgliedern.

4. Senate für die Beschwerden (Beschwerdesenate).

Die Beschwerdesenate bestehen aus einem rechtskundigen und drei technischen Mitgliedern. Die Mitwirkung von drei Mitgliedern genügt für Beschlüsse, durch welche nicht über eine gemäß § 35 eingelegte Beschwerde oder über einen gemäß §§ 15, 16 gestellten Antrag entschieden wird.

§ 35 besagt, daß der Patentsucher gegen einen Zurückweisungsbeschluß (des Prüfers) oder der Patentsucher oder der Einsprechende gegen einen Erteilungsbeschluß (des Prüfers) Beschwerde einlegen kann. Gebühr 50 Mk. Wird die Beschwerde abgewiesen, so kann der Patentsucher (§ 36) innerhalb eines Monats nach der Zustellung die Entscheidung des Beschwerdesenats in der Besetzung von fünf Mitgliedern (Vollsenat) durch schriftlichen Antrag anrufen. Wird die Entscheidung des Vollsenats nicht angerufen, erhält der Patentsucher von der Beschwerdegebühr (50 Mk.) 20 Mk. zurück.

Es kann also über die Beschwerde des Patentsuchers in zwei Abschnitten entschieden werden.

Außer den bisher schon vorhandenen ordentlichen und nebenamtlichen Mitgliedern des Patentamts können gemäß § 19 auch bisher nur durch Gesetzesnovellen zulässige Hilfsmitglieder nach Bedarf beschäftigt werden.

Nach Vorschrift des § 22 wird endlich im Patentamt noch ein großer Senat gebildet, der aus dem Präsidenten oder seinem Vertreter (einem Direktor), vier rechtskundigen und vier technischen Mitgliedern besteht. Bei diesem großen Senat ist die Entscheidung einzuholen, wenn in einer grundsätzlichen Frage ein Beschwerdesenat von der Entscheidung eines anderen Beschwerdesenats oder der großen Senats abweichen will. Die Entscheidung dieses Senats ist in der jeweiligen Frage bindend.

Bezüglich des Verfahrens in Patentsachen sieht der Entwurf folgende Neuerungen gegenüber dem geltenden Gesetz vor:

Die Anmeldegebühr beträgt 25 Mk. (bisher 20 Mk.). Die §§ 28 und 30 betreffen das Prüfungsverfahren durch den Prüfer und decken sich im wesentlichen mit den geltenden Bestimmungen für die Vorprüfung und die Prüfung durch die Anmeldeabteilung, gleich, mit dem Unterschied, daß dem Prüfer jetzt die Vorprüfung und die Zurückweisung der Anmeldungen, die Erteilung und Versagung des Patents obliegt.

§ 33 bestimmt, daß eine Einspruchsgebühr 20 Mk. zu zahlen sind, die dem obliegenden Einsprechenden zurückzuerstatten sind. Ferner bestimmt das Patentamt (der Prüfer) nach eigenem Ermessen, inwieweit die Kosten des Verfahrens den Beteiligten (Patentsucher od. Einsprechenden) zur Last fallen.

§ 35 betrifft das Beschwerdeverfahren (siehe oben unter Beschwerdesenat).

Eine wichtige Neuerung behandelt § 38.

Im Falle des § 13 Nr. 1 (das Patent wird wegen mangelnder Neuheit für nichtig erklärt) ist von einer Nichtigkeitserklärung, die nach Ablauf von fünf Wochen nach der Bekanntmachung des Patentes (§ 37) erfolgt, abzusehen, wenn das Patent schon eingeschränkt offenkundig ausgeübten Antrag gestellt ist.

Damit soll die Allgemeinheit davor bewahrt werden, daß die das Patent, sobald es im Verkehr bekannt wird, auf seine Gesetzmäßigkeit prüft und eventuell die Berichtigung eines bei der Erteilung begangenen Fehlers (durch Nichtigkeitsantrag) herbeiführt.

Die Nichtigkeitsgebühr beträgt 100 Mark (bisher 50 Mk.), von denen 50 Mk. zurückerstattet werden, falls das Verfahren ohne Entscheidung in der Sache beendet wird.

Die Berufungsgebühr gegen eine Entscheidung des Nichtigkeitssenats bei dem Reichsgericht beträgt (§ 42) 200 Mk. Diese Gebühr soll den Gerichtskostenvorschuß ersetzen und wird in keinem Falle zurückerstattet, wird aber auf die reichsgerichtlichen Kosten angerechnet. Frist für die Einlegung der Berufung, die beim Patentamt schriftlich einzulegen und zu begründen ist, beträgt 1 Monat (bisher 6 Wochen).

Weiterhin bringt § 43 eine sehr dankenswerte Neuerung. Er lautet: „Wer durch Naturereignisse oder andere unabwendbare Zufälle verhindert worden ist, eine Notfrist (Erklärung auf den Vorbescheid (§ 30), Beschwerdefrist wider den Patentsucher, Frist zum Zahlen der Beschwerdegebühr, Frist zum Anrufen des Vollsenats (§ 36), Berufungsfrist und Frist zum Zahlen der Berufungsgebühr (§ 42)) innezuhalten, ist auf Antrag wieder in den vorigen Stand einzusetzen.

Das Wiedereinsetzung ist innerhalb der Frist von zwei Wochen nach dem Wegfall des Hindernisses bei dem Patentamt schriftlich zu beantragen. Nach Ablauf von drei Monaten seit dem Ende der versäumten Frist kann die Wiedereinsetzung nicht mehr beantragt werden. Der Antrag muß die Tatsachen angeben, auf die er gestützt ist, und die Mittel, um die Tatsachen glaubhaft zu machen; innerhalb der zweiwöchigen Frist ist die versäumte Handlung nachzuholen. Ueber den Antrag beschließt die Stelle, die über die nachgeholte Handlung zu beschließen hat (Prüfungs-, Beschwerde- oder Nichtigkeitsstelle). Wird der Antrag von der Prüfungsstelle abgelehnt, so ist innerhalb der Frist von zwei Wochen nach der Zustellung des Beschlusses die Beschwerde zulässig.

Fristen, von deren Einhaltung oder Wahrung etwas Sachliches abhängen, sind demnach keine Notfristen.

Bezüglich der Ahndung der Rechtsverletzungen bestimmt § 49: „Die Landesjustizverwaltung kann für den Bezirk eines Oberlandesgerichts oder für die Bezirke mehrerer Oberlandesgerichte oder mehrerer Landgerichte ein Landgericht als Gericht für erstinstanzliche Streitigkeiten bezeichnen.

§ 53. Als Buße kann bis zu 20 000 Mk. erkannt werden. Es folgen dann noch verschiedene Schluß- und Uebergangsbestimmungen.

Technische Notizen.

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose. (B. Borzykowski in Charlottenburg. Deutsche Patentanmeldung B. 69 990 vom 20. November 1912.)

Nach bekannten Verfahren wird Viskose durch Lösungen von Säuren bzw. von Mineralsalzen in fester Form als Fäden, Films usw. abgeschieden. Diese Produkte sind aber unvollkommen und entsprechen nicht allen Anforderungen; sie werden mit der Zeit meistens trübe, beliebig, zwischen den Glanz und lassen sich nicht mehr gleichmäßig anfärben, was durch die Zerfallprodukte der Zellulosexanthogenate unter gleichzeitiger Ablagerung des Schwefels im Innern des Fadens verursacht wird. Diesen Uebelstand hat man zu beseitigen versucht, indem man den abfallenden Fällbädern mehrwertige Alkohole wie Glukose und Formaldehyd in beträchtlichen Mengen zusetzte, oder die Kunstprodukte mit schwefellösenden Salzen nachbehandelte.

Die Grundlage des vorliegenden Erfindung bildet die überraschende Beobachtung, daß durch Zusatz von organischen Nitrosobasen wie z. B. p-Nitrosodimethyl- bzw. Diäthylanilin usw. oder deren Salzen zu den für Viskose üblichen Fällungsbädern, wie z. B. Alkalichloriden, -Sulfaten usw. in neutraler oder saurer Lösung, technisch äußerst wertvolle Eigenschaften der darzustellenden Produkte erzielt werden. Bereits ein geringer Zusatz des Nitrosokörpers zu dem kalten oder warmen Fällbad verhindert den von Abscheidung des Schwefels führenden Abbau des Zellulosexanthogenats, indem er [illegible] vor der Oxydation schützt und das ausgefällte Gebilde, sei es Faden oder Film usw., zeichnet sich bereits im nassen, rohen Zustande durch einen hohen Glanz, Durchsichtigkeit und große Festigkeit aus.

Beim Spinnen der Viskose kann man die Fäden direkt nach dem Verlassen des obigen strahlenden Fällbades auf Spulen oder Haspeln laufen lassen, die in einem schwachsauren Bade, z. B. Sodastark-Bisulfitbad rotieren, wobei die Zelluloseabspaltung einsetzt, gleichzeitig wie oben genannten Basen aus der Lösung abgeschieden, an der Oberfläche der Fäden zu Amidobasen z. B. p-Amidodimethyl- bzw. Diäthylanilin usw. reduziert werden und sich solche fortgesetzt eine Schutzschicht bilden. Zugleich verhindern sie das Zusammenkleben der Kapillarfäden, wodurch ein Gespinst von hohem Seidengriff erzielt wird. Beim Nachbehandeln mit verdünnten Säuren bildet sich Zellulosehydrat und zugleich gehen die Amidobasen als Salze in Lösung. Die letzten können nach Ammonisierung der Säurebäder als wertvolle Nebenprodukte wiedergewonnen werden.

Die nach diesem Verfahren aus der Viskose erhaltenen Produkte zeichnen sich außer dem hohen Glanz und Griff durch eine sehr dünne Farbe und außergewöhnliche Festigkeit und Elastizität aus, so daß z. B. derartige Seide für sämtliche Textilzwecke, besonders in der Weberei geeignet erscheint, da sie nicht nur als Seide, sondern auch als Kettenmaterial verwendbar ist und allen Anforderungen durch die hohen Festigkeit und Dehnbarkeit entspricht. An der Luft und beim Lagern ändert das fertige Produkt in keiner Weise seine Eigenschaften und Aussehen und läßt sich gleichmäßig anfärben.

Die Zusammensetzung der Fällbäder kann selbstverständlich verschiedenartig sein; das Verfahren sei in folgenden Beispielen erläutert.

Das Fällbad enthält in 100 Teilen Wasser gelöst 15 Teile Natriumchlorid, 10 Teile Ammoniumsulfat und 0,4 Teile p-Nitrosodimethylanilin, das letzte z. vorher mit Säure in Lösung gebracht. Der Viskosefaden, das in diesem Bade voll[illegible] erstarrt, gelangt auf eine Spule, die in einer 60—70° C. warmen Lösung von 10 Teilen Ammoniumsulfat und 0,4 Teilen Natriumsulfit in 100 Teilen Wasser in beliebiger Geschwindigkeit rotiert.

Man kann auch nach dem Fällbad den Faden durch eine geeignete Zwirnvorrichtung auf einen Haspel leiten, der ebenfalls in das alkalischen Lösung rotiert, worauf der fertige Kunstfaden im Strang weiter behandelt wird. Man kann schließlich Viskoselösungen in jedem flüssigen Zustande, ohne „Reifung“ rot und gereinigt anwenden, um nach diesem Verfahren die technisch wertvollen Resultate zu erzielen.

Patent-Anspruch

1. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskoselösung in eine neutrale oder saure Lösung von Mineralsalzen und organischen Nitrosobasen bzw. deren Salzen entsprechend gelöst einführt [illegible].

2. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß man die in einer neutralen oder sauren Lösung von Mineralsalzen und organischen Nitrosobasen bzw. deren Salzen abgeschiedenen künstlichen Gebilde direkt in schwach alkalischen Lösungen nachbehandelt.

Verfahren zur Verhinderung des Auslaugens der in das Holz einzuführenden Metallsalze. Dr. C. Bub in Grunewald in Berlin-Halensee und H. Bräuning in Schöpfurt. (Deutsche Patentanmeldung G. 38 650, Klasse 38d, vom 9. Dezember 1911.)

An Hilfe der mit wasserlöslichen Metallsalzen gegen Fäulnis behandelt worden ist, hat sich allgemein in der Praxis gezeigt, daß der Gehalt an konservierenden Stoffen durch Auslaugen, wie z. B. durch Regen, Flußwasser oder die Nässe des Bodens beständig abnimmt. Die Metallsalze nach der Imprägnierung in wasserunlösliche Verbindungen überzuführen, ist zwecklos, da unlösliche Körper nicht mehr antiseptisch wirken.

Es ist nun gefunden worden, daß ein Zusatz von Chromsäure oder ihren sauren Salzen zur Imprägnierlauge auf die Holzsubstanz derart einwirkt, daß die Auslaugbarkeit der Metallsalze auf ein Minimum beschränkt wird. Dabei werden die konservierenden Salze nicht etwa in unlösliche, unwirksame Körper übergeführt, sondern sie behalten ihre jeweilige Form und damit ihre antiseptischen Eigenschaften bei. Es ist anzunehmen, daß die oxydierenden Eigenschaften der Chromsäure die Holzsubstanz, das Lignin derart verändern, daß es befähigt wird, mit den Imprägniersalzen lackartige Verbindungen einzugehen. Die Salze sind nicht mehr ein Fremdkörper im Holze, sondern bilden einen Bestandteil der Holzsubstanz selbst.

Um das Holz zu dichten, hat man bereits vorgeschlagen (vergl. Patentschrift 111 323, Kl. 38) zur Imprägnierung Chromoxydsalze zu verwenden. In den Chromoxydsalzen, wie z. B. im Chromalaun oder dem Doppelsalz Chromkalium, verhält sich das Metall Chrom wie z. B. das Eisen im Eisenalaun, das Aluminium im Aluminiumsulfat usw. im Gegensatz zu den Chromsäuresalzen, in denen das Chrom als Säurebestandteil auftritt. Entsprechend ist auch die Wirkung auf Zellulose gänzlich verschieden. Mit Chromoxydsalzen behandelte Zellulose ist in Kupferoxydammoniak unlöslich, mit chromsäurefreien, chromsauren Salzen oder mit Chromsäure allein behandelt löst sich wie reine Zellulose.

Der praktische Erfolg dieses neuen Imprägnierverfahrens läßt sich bestimmt und auch einer langen Reihe von Jahren aus Erfahrungen in der Praxis beweisen. Immerhin läßt sich der technische Fortschritt an Hand einiger vergleichender Versuche voraussagen.

So wurde z. B. eine gemischte Imprägnierlauge, bestehend aus 1,5 pCt. Zinkchlorid und 1 pCt. Aluminiumsulfat benutzt, um Sägespäne zu imprägnieren, und zwar das eine Mal allein für sich, das andere Mal mit einem Zusatz von Bichromat, und zwar unter sonst ganz analogen Verhältnissen. Ein Zusatz von 1 pCt. Kaliumbichromat bewirkte, daß beim erschöpfenden Auswaschen der Späne mit destilliertem Wasser die 1,5fache Menge Zink, die 6—11fache Menge Aluminium und 80—90mal soviel Chrom wie Zink unauswaschbar zurückgehalten wurde.

Die Anwendung von chromsauren Salzen bringt aber noch einen weiteren Vorteil mit sich, den andere Salze, auch die Chromoxydsalze nicht aufweisen. Da die Zinkimprägnierung meistens bei höheren Temperaturen ausgeführt wird, so sind die eisernen Apparaturen, Kessel, Röhren usw. stets mehr oder weniger der Korrosion durch die Einwirkung geringer Mengen Mineralsäure ausgesetzt. Die Chromsäure und deren Salze schützen das Eisen vermutlich durch ihre Oxydationswirkung vor einem weiteren Angriff der Imprägnierlauge. Da die Oxydationswirkung eine typische Eigenschaft der Chromsäure ist, so können andere Salze, wie z. B. die Chromoxydsalze diesen Effekt nicht hervorbringen.

Die Menge der zu verwendenden chromsauren Salze richtet sich nach dem gewünschten Effekt, der Art des Holzes usw. Im allgemeinen kommt man schon mit relativ geringen Mengen aus. Die Imprägnierung selbst kann nach irgend einem der bekannten Verfahren stattfinden.

Den bekannten Imprägnierverfahren gegenüber, nach welchen u. a. alkalische Chromatlösungen verwendet werden, unterscheidet sich die vorliegende Erfindung dadurch, daß hier Chromsäure bzw. deren saure Salze in Anwendung kommen, die in erster Linie als Oxydationsmittel wirken. Alkalische Chromatlösungen sind keine Oxydationsmittel, so daß bei Verwendung derselben die gewünschte Wirkung nicht eintritt. Erst durch Ansäuern, wobei der auffallende Farbenumschlag von Hellgelb nach Orangerot auftritt, werden die chromsauren Salze zu starken Oxydationsmitteln.

Patent-Anspruch

Verfahren zur Verhinderung des Auslaugens der in das Holz einzuführenden Metallsalze, darin bestehend, daß der zum Imprägnieren zu verwendenden Lösung von Metallsalzen Chromsäure oder die sauren Salze dieser Säure zugefügt werden.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Franke (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. [illegible] (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pilalkas i. R.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Eberswalde), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Oktober 1913	[illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	3. Jahrgang Nr. 19

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin.

I. Die aus anorganischen Stoffen hergestellten Isoliermassen.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Ernst Hofmann in Prag Karolinenthal	D. R.-Patent Nr. 68919 (19. 4. 89)	Gips, Zement, Magnesia, Ton oder dgl. werden mit Säuren oder sauren Salzen versetzt und während der Gasentwicklung in Hartformen eingestampft = Isoliermassen.
Richard Paye in Berlin	D. R.-Patent Nr. 81120 (8. XII. 93) Brit. Patent Nr. 20412/1891	Kreide, Magnesia oder Kalk werden mit Ätzkali behandelt und das erhaltene Feinpulver wird erwärmt = Herstellung isolierfähiger harter Körper.
Wilhelm Boehm in Berlin	D. R.-Patent Nr. 122296 (10. X. 99)	Oxyde oder Salze für Isolierende Gefäße werden vorher geröstet, geschmolzen oder verdampft = Isoliermasse.
Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg	D. R.-Patent Nr. 137647 (13. XII. 01.)	Asbestplatten werden mit einem anorganischen Niederschlag imprägniert = Isoliermaterial.
Robert Millies in München	D. R.-Patent Nr. 146272 (19. IV. 04.)	Innerlich eine pulverförmigen oder körnigen Grundstoffes (Lithopon) mit Wasserglas-Isoliermasse.
H. Körber und Anton Hirsch in Linz	D. R.-Patent Nr. 142807 (12. IV. 10.)	Metallisches Aluminium oder Magnesium werden mit einer Silikatlösung gemischt und gebrannt = Isoliermassen.
D. M. Steward in Cincinnati (Ohio)	Amerik. Patent Nr. 271994	Steatit (Talk-Speckstein) wird mit Ammoniak und Salzsäure behandelt, erhitzt und mit Gips und einer Flüssigkeit zu einem Zement angerührt = Isoliermasse.
D. M. Steward in Cincinnati (Ohio)	Amerik. Patent Nr. 10244 (271994)	Steatit wird vollendet und mit einem Bindemittel verarbeitet = Isoliermasse.
Ch. Jean Dupuis in Chicago	Amerik. Patent Nr. 257215	Natriumsilikat im Gemisch mit erdigen Substanzen und Metalloxyden = Isoliermasse.
Ch. Jean Dupuis in Chicago	Amerik. Patent Nr. 303853	Gemisch von pulverisiertem Glimmer, Natriumsilikat und pulveriger erdiger Substanz = Isoliermasse.
W. W. Bremen in New York	Amerik. Patent Nr. 371406	Gemisch von Kohle und geschmolzenem Schwefel = Isoliermasse.
A. E. Mennen in St. Paul (Minn.)	Amerik. Patent Nr. 421698	Gepulverte Mineralwolle, Gips, Ton, Asbest und Wasserglas werden gemischt = Isoliermasse.
T. D. Bottom in Hoosick	Amerik. Patent Nr. 435796	Lösung von Orthokieselsäure vermischt mit Siliciumdioxyd = Isoliermasse.
R. D. Haines in Corning	Amerik. Patent Nr. 111375	Tonkörper wird auf Glas (geschmolzen) übertragen = Isolator.
A. W. Sperry in Stratford	Amerik. Patent Nr. 484347	Mineralwolle, Wasserglas und Zinkweiß = Isoliermasse.
S. W. Kinkle in Denver (Colo.)	Amerik. Patent Nr. 464307	Pulverisierter Glimmer, Wasserglas und Talk = Isoliermasse.
S. W. Kimble in Ukera (Colo.)	Amerik. Patent Nr. 114369	Pulverisierter Glimmer, Wasserglas, Schwefel und Asbest = Isoliermasse.
R. H. Martin in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 497382	Asphaltmasse oder dgl. und Bindemittel = Isolierstoff.
J. O. Brown in Chicago (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 662402	Gemisch von Quarz, Bleipyrit und Manganoxyd = Isoliermasse.
Adolf Gartner in Wien	Amerik. Patent Nr. 136142, schweiz. Patent Nr. 14531	Fasergewebe mit parallelen und gewirkten Faserbündeln = Isoliermasse.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 703 290	Asbest wird mit Ammonsulfat, Natriumsulfat, Chlorammonium und Borsäure imprägniert = Isoliermasse
Th. T. Lyman in Montclair N.-Y.	Amerik. Patent Nr 711 161	Gemisch von Asbest, Gips und Natriumsilikat = Isoliermasse
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 758 010, brit. Patent Nr 17 245/1903	Asbest, Kaolin, Tonerde und Kaliumsilikat = Isoliermasse
Joseph D. Scott in Shields (Engl.)	Amerik. Patent Nr 772 161	Gepulverter Asbest wird mit gepulverter Holzkohle, einem Bindemittel und Zement gemischt = Dampfkesselisoliermasse
W. H. Bristol in New-York	Amerik. Patent Nr 796 260	Gemisch eines Nichtleiters (Karborundum, Ton) mit Natriumsilikat (Bindung) = Isoliermasse
A. J. Kellhs u. H. A. Fealham Lansdowe	Amerik. Patent Nr 807 611	Asbestfasern als Isoliermaterial
G. W. Garvar in New-York	Amerik. Patent Nr 815 410	Eisen-Wasserstoff-Legierung als Isoliermasse
D. M. Steward in Chattanooga (Ten.)	Amerik. Patent Nr 818 [illegible]	Gemisch von Steatit (Specksteintalk) und Wasserglas = Isoliermittel
D. M. Steward in Chattanooga (Ten.)	Amerik. Patent Nr 818 [illegible]	Gemisch von Magnesiumsilikat und Natriumsilikat = Isoliermasse
E. Thomson in Swampscott (Mass.)	Amerik. Patent Nr 824 168	Gemisch von Kieselsäure haltigem Material (Kaolin oder dgl.) und Wasserglas = Isoliermasse
H. W. Leonhardt in Brooklyn N. Y.	Amerik. Patent Nr 863 265	Gemisch von geschmolzenem Glas, kieselsäurehaltigem Material und Flußmitteln (Kryolith) = Isoliermasse
W. E. Evenetts in Tacoma	Amerik. Patent Nr 901 332	Verbindung von Calcium, Aluminium, Silikat und Borsäure = Isoliermittel
F. M. Locke in Victor (New York)	Amerik. Patent Nr 917 115 (Reissue)	Feldspat wird durch Erhitzen homogenisiert und getrocknet = Isoliermittel
William H. Wright und Joseph Hall beide in Schenectady (New-York)	Amerik. Patent Nr 930 [illegible], brit. Patente Nr 25 000 und 25 053/1905	Gemisch aus Spineil und Ton nach geschmolzenem Kryolith = Wärmeisolationsmaterial
L. E. Barringer in Schenectady	Amerik. Patente Nr 1 009 [illegible] und Nr 1 010 530	Gemisch von fein zerriebenem Silikat (Asbest) mit Kaliumsilikat und Kieselsäure = Isoliermasse
Ch. D. Knight, P. H. Zimmer und John B. Ford in Schenectady	Amerik. Patent Nr 1 [illegible]	Gemisch von Kalkspat, Natriumsilikat, Flint und Wasser = Isoliermasse
John T. H. Dempster in Schenectady	Amerik. Patent Nr 1 018 [illegible]	Tonerde, Tonerdesilikat und ein Bindemittel = Isoliermasse
Charles A. Steinmetz in Schenectady	Amerik. Patent Nr 1 019 [illegible]	Gemisch von gepulvertem Talk mit gelöstem Magnesiumsilikat wird in Form gepreßt und auf höhere Temperatur erhitzt = Isoliermasse
Hermann Hirsch in Berlin	D. R. Patent Nr 421 041	Gesponnenes Glas wird zum Umspinnen elektrischer Leitungen verwendet = Isoliermasse
Charles Vernon Boys	Brit. Patent Nr 5014/1889	Quarz oder Sand wird im Sauerstoffgebläse oder Bichtbogen geschmolzen = Massen für Isolationszwecke (Stäbe, Rohre u. dgl.)
Charles T. Lee in Boston	Brit. Patent Nr 14 646/1889	Glimmerplatten als Isoliermittel
T. D. Bottome in Town of Hoosick (V. St. A.)	Brit. Patent Nr 20 239/1890	Gemisch von gepulvertem Quarz mit rohem Silikat = Isoliermasse
H. C. Gover in Lorain	Brit. Patent Nr 18 162/1891	Gemisch aus Kiesel, Borax, Bleioxyd und Zinkoxyd oder ein Gemisch von gepulvertem Topfsteine, Feldspat und Porzellan = Isoliermasse
Gersky in Pittsburg und Locke in Knoxville	Brit. Patent Nr 19 804/1895	Glas wird mit Asbest überzogen = Isoliermittel
A. Gastanah, S. von Sezawi und N. von Sezawi	Brit. Patent Nr 8902/1896, Schweiz. Patent Nr 10 613	Asbest, Holzkohle oder dgl. als Isoliermasse oder Gemisch mit anderen isolierenden Stoffen als Isoliermasse
Sebastian Ziani de Ferranti	Brit. Patent Nr 17 357/1896	Gemisch aus Schwefel und Glaspulver als Isoliermasse
Raphael Elias in Breslau	Brit. Patent Nr 15 010/1900	Flockiger Glimmer wird mit aufgeschwemmtem Asbest gemischt und gepreßt = Isoliermittel
Bull, ab. Thomson Co. London	Brit. Patent Nr 17 024/1901	Asbestpapier oder Asbest werden mit Glimmer und einem Bindemittel (Kopal, Alkalisilikat oder Schellack) schichtenweise auf Form zu isolierenden Körpern angewendet
Pannet und Apel in Hannover	Brit. Patent Nr 23 000/1901	Gemisch aus Magnesia und Chlormagnesium und erhärtet Zement = Isoliermasse zum Umwickeln
Jochum Arzt, Lamp & Electric Co. und A. D. Jones in Holloway	Brit. Patent Nr 21 058/1901	Paste aus einem Alkalisilikat und Talk gebrannt = Isoliermasse
H. Ollson und G. J. Hillpert in New Ferry (Chester)	Brit. Patent Nr 1028/1903	Gemisch von Glaspulver, Flint, Sand, Borax, Asbest, Feldspat, Glaserde, Bimsstein, Kieselkörper, Kalk, Porzellanmehl, Glas, Feldspat, Magnesia, Marmormehl u. dgl. = Isoliermasse
H. Ollner u. W. Bonne in New Ferry (Chester)	Brit. Patent Nr 9612/1903	Gemisch aus kalziniertem Bauxit (Abfall bei Alkalifabriken) und Magnesiumsilikat = Isoliermasse
E. A. Gessler in London	Brit. Patent Nr 123 2/1903	Gel aus Kalk und Asbest werden gemischt und mit einem Alkalisilikat behandelt = Isoliermasse
The British Thomson Houston Comp. in Schenectady (V. St. A.)	Brit. Patent Nr 2643/1903	Flüssiges Gemisch von Kaolin und Natronsilikat = Isoliermasse
The British Thomson Houston Comp. in London	Brit. Patent Nr 9642/1904	Glimmer als Isoliermasse für elektrische Kabel
J. H. Ward und M. H. Gollstone in Manchester	Brit. Patent Nr 12 070/1901	Emaille als Isoliermittel
Leighton and Hedley in Nottingham	Brit. Patent Nr 1877/1901	Glimmer wird mit Wasser oder Dampf behandelt = Isoliermasse

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
H. B. Ramsey in Highgate Road (Middlesex)	Brit. Patent Nr 1420/1906	Gemisch von Asbest mit Ton, Magnesit oder dgl. = Isoliermaterial.
M. Meirowsky in Köln-Ehrenfeld	Brit. Patent Nr 10969/1906	Kalcinierter Glimmer dient als Isoliermaterial.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd.	Brit. Patent Nr 19035/1906	Gemisch von Asbest, Kieselsäure und einem Metallhydroxyd = Isoliermaterial.
Ch. W. Atkinson in Beckenham (Kent)	Brit. Patent Nr 802/1906	Geschmolzenes Glas oder Stein und Kalk werden auf die zu isolierende und mit einem Gemisch von Kalk und Wasserglas behandelte Fläche aufgebracht = Isoliermaterial.
D. Baird in Huddersfield in New-York	Brit. Patent Nr 16411/1906	Ueberziehen des Leiters mit geschmolzenem Glas oder geschmolzener Lava.
Asbestos Wood Company in Portland (V. St. A.)	Brit. Patent Nr 2466/1907, französ. Patent Nr 380971	Asbesthaltige Fasern werden mit Magnesiumhydroxyd gemischt = Isoliermaterial.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr 5574/1907	Gemisch aus Kieselsäure und einer Schwermetallverbindung (Bleioxyd) wird gedämpft = Isoliermaterial.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr 18111/1907	Abwechselnd Glimmerblättchen mit einem kieselsäurehaltigen Bindemittel und erhitzt = Isoliermaterial.
The British Thomson-Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr 2032/1909 und 2128/1909	Gemisch von (überschüss.) Kieselsäure und Erdalkalihydrat wird gedämpft = Isoliermaterial.
The British Thomson-Houston Comp.	Brit. Patent Nr 29241/1909	Hydratisches Silikat wird gemischt mit einer Titanverbindung und einem Bindemittel, geprägt und erhitzt auf 900—1300° C = Isoliermaterial.
The British Thomson-Houston Comp. in Schenectady	Brit. Patent Nr 21987/1911	Talk wird mit gefälltem Magnesiumsilikat gemischt, unter Druck geformt und geglüht = Isoliermaterial.
M. Berry	Franz. Patent Nr 322445	Asbest oder dgl. und ein Bindemittel = Isoliermaterial.
Natalie Pils	Franz. Patent Nr 336103	Asbest wird mit einem Silikat (in Lösung) behandelt = Isolierstoff.
The Mica Boiler Covering Company Limited	Franz. Patent Nr 338038	Gemisch von Glimmer und Natriumsilikat oder Teer = Dampfrohrisoliermaterial.
Carl Weber	Franz. Patent Nr 381192	Als Isoliermaterial wird der in den Wäschern für Hochofengase abgeschiedene Staub verwendet.
G. Bryant und E. Hiendel	Franz. Patent Nr 351377	Asbestfäden werden mit Silikat behandelt = Isoliermaterial.
Société Anonyme et Louis Prs...	Franz. Patent Nr 397181	Man arbeitet Tripel oder Kaolin mit Porphyrmehl und hochschmelzendem Asphalt im elektrischen Ofen zusammen = Isoliermasse.
Heinrich Kempf	Franz. Patent Nr 417044	Man taucht Asbest in eine Lösung von Chrommagnesium ... mit Magnesit und preßt das Ganze dann in eine Form = Isolierhülse für Rohre usw.
J. D. Lamont	Franz. Patent Nr. 381670	Gemisch von Alkalisilikat u. Kreide = Isoliermaterial.
P. Muscullet	Franz. Patent Nr 387841	Kieselsäure wird mehrere Male erhitzt = Isoliermasse.
J. A. Henry in York (V. St. A.)	Oesterr. Patent Nr 14851	Asbest, Aluminiumverbindungen, Kalkverbindungen und Magnesiaverbindungen = Isoliermaterial.
A. W. Feust und A. Apel in Hannover	Oesterr. Patent Nr 7766	Magnesiumsulfat im Gemisch mit Portlandzement = Isoliermaterial.
Jean Baptiste Ferdinand Frédéric	Schweiz. Patent Nr 3294	Man läßt auf Schiefer in Pulverform Siliziumchlorid, Nitrate oder Karbonate der Alkalien einwirken = Ardoisit = Isolierstoff.
Adolf Grutsch in Wien	Schweiz. Patent Nr 15551	Gemisch von Glaswolle mit einer schmelzbaren Isoliermasse = Isolierstoff.
Gottlieb Brönn in Bern	Schweiz. Patent Nr 38736	Mörtel aus Zement und Glaswolle = Material für Isolierplatten.

2. Isoliermassen, die aus organischen Stoffen hergestellt werden.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Karl Anton Wolff in München	D. R.-Patent Nr 7360 (16. 2. 79)	Erhitzen von Stärke oder Schellack enthaltendem Material mit Wasser oder Salzsäure, Glyzerin, Leim, Gummiarabikum, Honig oder Zucker = Hartgummiersatz.
Siemens & Halske in Berlin	D. R.-Patent Nr 12115 (4. III. 80)	Sägemehl oder Jute werden mit Kautschuklösung eventuell im Gemisch mit Harzen imprägniert = Isoliermasse.
Wilhelm Wrigant	D. R. Patent Nr 1489 (12. X. 77)	Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff = Lösung zur Herstellung isolierender Ueberzüge.
John Ambrose Fleming in Nottingham (Engl.)	D. R.-Patent Nr 20592 (17. II. 82) Amerik. Patent Nr 264271	Vegetabilische Stoffe oder Faserstoffe (Holz, Sägemehl, Stroh, Wolle, Baumwolle, Jute, Hanf, Kleie usw.) werden gründlich ausgetrocknet und dann mit Paraffin oder Paraffinwachs und Harz und eventuell Farbstoffen unter Druck imprägniert = Isoliermasse.
John Ambrose Fleming in Nottingham (Engl.)	D. R.-Patent Nr 22335 (27. X. 82) Zusatz zum Patent Nr 20592, amerik. Patent Nr 264199	Gemisch von Holz und Bitumen oder Asphalt mit Harzen oder einem gewöhnlichen oder fossilen Harz mit oder ohne Zusatz eines oder mehrerer Glieder je der Paraffin- od. Aethylenreihe = Isoliermasse.
Adolf und Rudolf Kreutzer in Gablonz a. N. (Böhmen)	D. R.-Patent Nr 23729	Durch Zusammenschmelzen von Terpentinharz, Schellack und weißem Kolophonium erhält man einen Bernsteinersatz.
William Virgo Wilson in Mile End (Middlesex)	D. R.-Patent Nr 30973 (12. I. 84), amerik. Patent Nr 294557	Holzteer wird auf 90° C erhitzt und dann mit gelöster Nitrozellulose gemischt = Isoliermasse.
Firma H. Weber & Schaffrath in Dresden	D. R. Patent Nr 40986 (18. II. 87)	Lösung von Zelluloid in Kopalterpentinfirnis = Isoliermasse.

(Fortsetzung folgt)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

(Fortsetzung.)

Von Gerhard Hübener

II. Teil. — Die Prüfungen der Roh- und Fertigfabrikate.

III. Lösungsmittel. Als Lösungsmittel für Kautschuk in diesem Falle wird meistens Benzol oder Benzin angewendet, da beide Mittel den Gummi gut lösen, dann selbst leicht wieder verdampfen und ihr Preis entsprechend niedrig ist. Benzol oder auch Steinkohlenbenzin genannt, ist der wichtigste Bestandteil des Steinkohlenteers, der früher hauptsächlich bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen abfiel. Dieser Steinkohlenteer enthielt aber nur wenig Benzol, da ein Benzolgehalt im Gase den Leuchtwert desselben in hohem Maße günstig beeinflußte und ein Herausnehmen des Benzols im Leuchtgas deshalb unvorteilhaft erschien. Infolgedessen war der Preis von Benzol früher viel zu hoch, um es als Lösungsmittel für Kautschuk in größeren Mengen einträglich verwenden zu können. Erst durch die Entstehung von Destillationskokereien, deren Gase keine hohe Leuchtkraft, sondern hauptsächlich großen Heizwert haben soll, deren aber durch das Fehlen von Benzol nicht wesentlich beeinträchtigt wird, ist es möglich, Benzol in größeren Mengen zu niedrigem Preise herzustellen. Die Gewinnung des Benzols aus dem Steinkohlenteer geschieht durch fraktionierte Destillation des letzteren in eisernen Retorten, welche durch offenes Feuer oder überhitzten Dampf geheizt werden. Das Handelsbenzol enthält noch verschiedene Beimengungen. Durch Rektifikation desselben erhält man drei Fraktionen, nämlich 90prozentiges, 50prozentiges Benzol und Solventnaphtha. Das Produkt mit der Handelsbezeichnung 90prozentiges Benzol muß bis 100° C 90%, und bis 120° C 100% flüchtige Bestandteile überdestilliert haben, und ein spez. Gewicht von 0,885 bei 15° C besitzen, während das Produkt mit der Handelsbezeichnung 50prozentiges Benzol bis 100° C nur 50% und bis 120° C 90% solcher Bestandteile und ein spezifisches Gewicht von 0,880 bei 15° C haben soll. Die in der Kautschukindustrie meist verwendete Solventnaphtha soll bei 130° C 20% und bei 160° C 90% flüchtiger Stoffe überdestillieren. Es wird jedoch meistens nur bis 120° C siedend hergestellt, entspricht aber trotzdem den an ein Kautschuklösungsmittel gestellten Anforderungen. Die Abwesenheit schwer flüchtiger Bestandteile im Kautschuklösungsmittel ist insofern wichtig, als dadurch der unangenehme Geruch gummierter Stoffe, der meistens von den Destillationsrückständen herrührt, bedeutend vermindert wird.

Neben Benzol ist am meisten erwünscht als Kautschuklösungsmittel das Benzin. Es ist der zwischen 60 bis 170° C siedende Anteil des Rohpetroleums, von dem es durch fraktionierte Destillation bis 140° C erhalten wird; die zweite Fraktion des Rohpetroleums, die von 140—300° C übergeht, ist das Leucht- oder Brennpetroleum. Da das Handelsbenzin häufig niedriger und höher als zwischen den angegebenen Grenzen siedende Anteile enthält, so ist dasselbe vor dem Gebrauch als Lösungsmittel auf diese Fehler zu prüfen, da ein Vorhandensein von zu niedrig siedenden Bestandteilen die an sich schon große Feuersgefahr bedeutend erhöhen und eine starke Verdunstung des Lösungsmittels schon bei gewöhnlicher Temperatur im Gefäße geben würde; andererseits lassen sich höher siedende Anteile wieder schwer entfernen, da ein zu hohes Steigern der Temperatur beim Trocknen auch mit einer schädlichen Wirkung auf den Gummi verbunden ist. Das spezifische Gewicht von Benzin schwankt zwischen 0,64 und 0,72 und dient als Hilfsmittel, Benzin von dem schwereren Benzol leicht zu unterscheiden. Nach Kneß ist es gar nicht notwendig, daß das Benzin hauptsächlich unter 100° C siedende Bestandteile enthält. Im Gegenteil, ein von etwa 90 bis 130° C siedendes Benzin ist ein viel besseres Lösungsmittel. Nur soll das Benzin keine über 130° C siedenden Anteile enthalten, weil es dann zu langsam verdunstet, während ein von 90 bis 130° C siedendes Benzin noch vollkommen genügend schnell verdunstet. Zur vollständigen Verdunstung des Benzins genügen bekanntlich weit unter dem Siedepunkte liegende Temperaturen. Zur Prüfung von Benzol oder Benzin bestimmt man für gewöhnlich das spezifische Gewicht mit einem Aräometer und führt mit einer kleinen Probe eine fraktionierte Destillation aus. Zu diesem Zwecke benutzt man 100 ccm Benzol; dieselben werden im gewöhnlichen Fraktionierkölbchen mit seitlichem Ansatz langsam destilliert, daß alle Sekunden zwei Tropfen übergehen. Das Thermometer soll so in das Kölbchen eingesetzt sein, daß sich die Kugel gerade unterhalb des seitlichen Ansatzrohres befindet. Man fängt das Destillat in einem Meßzylinder auf; bei eben erreichter Siedegrenze entfernt man die Flamme unter dem Kölbchen, läßt das im Kühlrohr befindliche Destillat ablaufen, liest die übergegangenen Volumprozente ab und fährt dann mit dem Erhitzen fort. Mit Benzin stellt man außerdem noch eine Verdampfprobe an. Das gewöhnliche unter 100° C siedende Benzin darf beim Verdunsten auf schwach siedendem Wasserbade im Uhrglas keinen Rückstand hinterlassen. Ferner darf es auf Papier beim Verdunsten keine Fettflecke zurücklassen (schwere Oele).

IV. Füllgase. Durch Verunreinigungen des Füllgases können ganz bedeutende Schädigungen der gummierten Gewebe bedingt werden. Als Füllgase sind zu nennen: 1. Leuchtgas, 2. sogen. Ballongas und 3. Wasserstoff, welch letzterer wieder nach den verschiedenen chemischen Herstellungsmethoden und der elektrolytischen Gewinnung sehr verschiedene Verunreinigungen enthalten kann. Als besonders schädliche Beimengungen des Gases sind hervorzuheben: Schwefelwasserstoffgas. An und für sich und nur in kleinen Mengen mit dem Füllgas vermischt übt dasselbe zwar keine zerstörende Wirkung auf die Innenballonhülle aus, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit aber bildet sich die Kautschuk sehr stark oxydierende schweflige Säure. Schon ein Gehalt von 2% an schwefliger Säure genügt, die Innengewebe stark zu schädigen. In gleicher Weise wie schweflige Säure wirken auch Arsen- und Phosphorwasserstoff. Ozon (aktiver Sauerstoff), das sich in dem Wasserstoff, welcher elektrolytisch hergestellt ist, vorfinden kann, ist für Kautschuk ebenfalls ein sehr stark wirkendes Oxydationsmittel und verursacht demnach auch in ganz geringen Mengen bereits schwere Schädigungen. Aus Aluminium auf chemischem Wege gewonnener Wasserstoff enthält leicht schädliche Alkaliverbindungen. Es ist daher unbedingt nötig, diese schädlichen Nebenbestandteile den Füllgasen bei ihrer Fabrikationsmethode auszuschalten, da andere Mittel, diese Verunreinigungen am Ballonstoff unschädlich zu machen, nicht existieren. Leuchtgas, d. h. Steinkohlengas, direkt wird nur selten bei Freiballonen, bei Lenkballonen überhaupt nicht benutzt; es enthält beträchtliche Mengen von schädlichen Beimengungen, wie Azetylen, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Schwefel etc. und ist verhältnismäßig schwer; sein spez. Gew. beträgt 0,4 bis 0,44 auf Luft gleich 1 bezogen. Von Steinkohlengas geht jedoch die Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft aus, ein sogenanntes Ballongas herzustellen. Das

ständig gereinigte Leuchtgas wird durch Erhitzen auf 1200° C zersetzt, wobei ein leichtes Gas von nur 0,22 bis 0,3 spez. Gew. resultiert. Die Zersetzung erfolgt in den gewöhnlichen Vertikal- oder Horizontal-Gasretorten, die mit Koksstücken gefüllt werden, um den durchströmenden Gasen eine große Oberfläche darzubieten. Als Ballongas soll sich auch das nach dem patentierten Verfahren von Rincker und Wolter hergestellte Ölgas eignen. Es wird aus Koks, Gasöl (Rückstand vom Rohpetroleum) und Wasserdampf in Generatoren hergestellt. Das auf diese Art gewonnene Ballongas enthält 73,2% Wasserstoff und das spez. Gewicht beträgt 0,33. Durch noch weitergehende Zerlegung der Kohlenwasserstoffe kann man ein Ballongas mit etwa 85% Wasserstoff und einem spez. Gewicht von 0,16 erzeugen. Zur Darstellung von Wasserstoff auf chemischem Wege läßt man Zink oder Eisen mit verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) Im russischen Feldzuge soll sich eine Methode bewährt haben, nach der Wasserstoff aus Aluminium und Natronlauge entwickelt wurde. Ferner ist der Apparat von Majert und Richter zu erwähnen, in welchem ein Gemisch von Kalziumhydrat mit Zink in eisernen Retorten zur Rotglut erhitzt wird. Diese Methode ist namentlich zum schnellen Füllen von Luftballonen für Militärzwecke vorgeschlagen worden. Die Reaktion erfolgt nach der Formel: $Ca(OH)_2 + Zn = H_2 + CaO + ZnO$. Zur schnellen Füllung von Ballonen besonders wichtig ist neuerdings die Gewinnung von Wasserstoff mittels Hydrolith. Dieser entwickelt reichlich Wasserstoff, wenn er (ohne Erwärmung) mit Wasser in Berührung gebracht wird. Deshalb ist das Hydrolith für Ausrüstung transportabler Luftschiffstationen zu empfehlen, um schnell und bequem Wasserstoff zur Ballonfüllung zu entwickeln. Hydrolith ist die Bezeichnung für Kalziumhydrid CaH_2, das durch Ueberleiten von Wasserstoff über auf 800° C erhitzte Stücke metallischen Kalziums, oder besser durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Kalzium gewonnen wird. Chemisch rein ist Hydrolith weiß, im Handel befindet es sich in schiefergrauen Stückchen. Die Wasserstoffentwickelung durch Einwirkung von Wasser geschieht nach der Formel: $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$ und zwar liefert 1 kg Hydrolith 1165 l Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Brauchbar erscheint Hydrogenit zu sein. Hydrogenit ist ein Amalgam, welches man durch Zusammenbringen von gepulvertem Aluminium mit Quecksilber erhält und das ebenfalls durch einfaches Uebergießen mit Wasser Wasserstoff entwickelt, wobei sich außerdem noch Aluminiumoxyd bildet. 1 kg Hydrogenit liefert an 1700 l Wasserstoff. Es ist besonders wegen seinem geringen Gewichtes (spez. Gew. 1,4) leicht mitzuführen. Neuerdings kommt unter dem gleichen Namen ein anderes Präparat in den Handel, nämlich ein trockenes Gemisch von gepulvertem Natronkalk mit Ferrosilizium, das auch besser ist als das vorher genannte Präparat. Die graue Masse ist entzündbar und gibt beim Abbrennen ihren gesamten Wasserstoff ab, entsprechend der Formel: $Si + Ca(OH)_2 + 2NaOH = CaO \cdot Na_2SiO_3 + 2H_2$. Aus 1 kg von diesem Hydrogenit erhält man 270 bis 370 l Wasserstoff. Durch Pressen wird die Masse in Form zylindrischer Blöcke gebracht. Eine 50 kg Hydrogenit enthaltende Büchse brennt in 10 Minuten ab, wobei 16 cbm Wasserstoff entweichen. Soweit ist dieses Mittel dem früheren Hydrogenit auch erheblich überlegen. Es bleibt noch das alte Verfahren zu erwähnen, nach welchem man Wasserstoff dadurch erhält, daß man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. Diese Methode ist in neuester Zeit durch die Internationale Wasserstoff-Aktiengesellschaft vervollkommnet und technisch ausgearbeitet worden. Das Prinzip des neueren Verfahrens ist folgendes: Eiserne, mit oxydischen Eisenerzen gefüllte Retorten werden auf 800 bis 900° C erhitzt und dann werden durch Einleiten von Wassergas die Eisenoxyde zu metallischem Eisen reduziert. Nach entsprechender Zeit wird Wasserdampf eingeblasen, es bildet sich Wasserstoff und Eisenoxyd. Letzteres wird durch Wassergas reduziert, dann wird wieder Wasserdampf eingeblasen und so vollziehen sich beide Prozesse immer abwechselnd. Der hierdurch gewonnene Wasserstoff besitzt einen Reinheitsgrad bis zu 98% und dem entsprechend einen Auftrieb von 1,185 kg pro Kubikmeter Wasserstoff, wobei ein Kubikmeter Wasserstoff nur 10 Pfennig kostet. Das Verfahren ist durch D. R. P. Nr. 20889 geschützt. Von großer Wichtigkeit ist die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff. Auf alle die zahlreichen Konstruktionen von Apparaten, die für die technische Wasserelektrolyse angegeben worden sind, kann hier nicht eingegangen werden. Das Prinzip ist bei allen folgendes: Beim Durchgang von Gleichstrom durch Wasser, welches durch entsprechende Zusätze leitend gemacht worden ist, entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Sauerstoff. Durch geeignete Konstruktion der Apparate ist dafür gesorgt, daß die an den beiden Polen entwickelten Gase sich nicht mischen, sondern getrennt aufgefangen werden. Man erhält hierbei einen Wasserstoff von 97—99% Reinheit; er ist also zur Füllung von Luftballonen wegen seiner größeren Reinheit und des dadurch bedingten geringeren spezifischen Gewichtes (0,069) besser geeignet als der auf chemischem Wege hergestellte Wasserstoff. Allerdings kostet 1 cbm Wasserstoff einschließlich Amortisation und Verzinsung der Anlage an 60 Pfennig, wobei man dann noch ½ cbm Sauerstoff gratis nebenbei erhält. Seine praktische Bedeutung und seine Wohlfeilheit hat der Elektro-Wasserstoff erst hauptsächlich dadurch erhalten, daß von einigen Werken, namentlich der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, die großen Mengen Wasserstoff, welche als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von Chlorkalium auftreten, nutzbar gemacht worden sind. Der Wasserstoff kommt von diesen Werken gereinigt in komprimiertem Zustande in den Handel und zwar in Stahlzylindern unter 120 oder 150 Atm. Druck. Es ist dem noch anzufügen, daß Reinheit des Wasserstoffgases bedingt durch Herstellungs- und Reinigungsart von bedeutender Wichtigkeit für die Haltbarkeit der Ballonhüllen ist.

In Frankreich hat man dieser wichtigen Tatsache nicht gebührend Aufmerksamkeit geschenkt. Das dort benutzte Ballongas (Wasserstoff) ist meist unrein trotzdem das Rohgas sehr rein mittels Lösungen von Kaliumpermanganat, Soda und auf Koksstücken gereinigt wird. In Meudon (Frankreich) geht das Rohgas zunächst durch einen Rieselapparat, dann nach einem Lamenkschen Mischwascher, ferner durch Wascher mit Kaliumpermanganat und Sodalösungen, wird nun stark abgekühlt und außerdem im Laboratorium auf seine Dichte (spez. Gew.) geprüft. 1 cbm soll nicht mehr als 1174 g wiegen. Prüfungen mit Bleipapier auf Anwesenheit von Schwefelverbindungen, Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit, Temperaturmessung des getrockneten Wasserstoffgases finden ebenfalls stets statt. In Deutschland benutzt man zum Füllen von Luftballonen ausschließlich Elektro-Wasserstoffgas, welches, wie erwähnt, viel reiner ist als der auf chemischem Wege hergestellte Wasserstoff. In Frankreich steht allerdings das Elektro-Wasserstoffgas über das Doppelte höher im Preise, weshalb man es dort nicht oder wenigstens sehr selten verwendet. Elektrogas kann infolge der Fabrikation Sauerstoff enthalten und muß hierauf geprüft werden. Dies geschieht

in sehr bequemer Weise mit O. Lindemanns Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs abgeändert von Winkler. Der hierbei verwendete Apparat ist in Fig. 28 abgebildet. Die Meßröhre A trägt oben einen Dreiweghahn, besitzt unten aber keinen Hahnverschluß, ihr Inhalt beträgt von der Nullmarke ab 100 ccm, doch erstreckt sich die bis zu ¾ in ihrem gehenden Teilung nur auf den zylindrischen Rohrteil und umfaßt im ganzen 25 ccm. Die Niveauflasche C enthält Wasser, das Absorptionsgefäß B ist mit dünnen Phosphorstangen ... übrigen aber bis zur Kapillare mit Wasser gefüllt. Die Einführung des zu untersuchenden Gases in die Meßröhre erfolgt durch den Quetschhahnansatz des Dreiwegehahnes. Die Handhabung ist folgende: Man füllt durch Heben der Niveauflasche C und Oeffnen des Quetschhahnes am Dreiwegehahn die Meßbürette mit Wasser, bis dasselbe austritt, dann läßt man das Gas an dieser Stelle bei gesenkter Niveauflasche eintreten, und das Wasser unter die Nullmarke zurücktreten, schließt den Quetschhahn, komprimiert das Gas durch Heben der Niveauflasche soweit, daß das Wasser bis


Fig. 28. Lindemanns Apparat (Dr. Robert Muencke G. m. b. H. Berlin)

über die Nullmarke emporsteigt, kneift den Verbindungsschlauch dicht an der Ansatzstelle mit den Fingern zu und läßt hierauf, nachdem man die Niveauflasche wieder gesenkt hat, durch vorsichtiges Lüften des Schlauches den Wasserüberschuß genau bis zur Nullmarke zurücktreten. Schließlich hat noch ein momentanes Oeffnen des Quetschhahnes zu erfolgen, um atmosphärischen Druck herzustellen, worauf sich in der Meßröhre genau 100 ccm Gas eingesperrt befinden. Zur Absorption stellt man durch den Dreiweghahn Verbindung der Meßröhre mit dem Absorptionsgefäß her und führt das Gas durch Heben der Niveauflasche in letzteres über, bis die Meßröhre ganz mit Wasser gefüllt ist und sperrt Absorptionsgefäß und Meßröhre durch Drehen des Dreiwegehahnes wieder ab. Nach erfolgter Absorption stellt man die Verbindung zwischen Meßrohr und Absorptionsgefäß wieder her und saugt durch Senken der Niveauflasche das Gas wieder in das Meßrohr, bis das Wasser im Absorptionsgefäß mit der Marke eingestellt ist und sperrt die Verbindung wieder ab. Nun kann die Ablesung vorgenommen werden, nachdem man die Niveauflasche soweit gehoben hat, daß ihr Inhalt mit dem in der Meßröhre befindlichen Wasser gleichen Stand zeigt. Die eingetretene Volumabnahme gibt den Sauerstoff direkt in Prozenten an. Auf andere Methoden kann hier nicht eingegangen werden, es sei diesbezüglich auf das Lehrbuch der technischen Gasanalyse von Dr. C. Winkler verwiesen.

(Fortsetzung folgt.)

Der synthetische Kautschuk.

Von A. ...*) (Schluß.)

2. Verfahren, die Alkohole als Zwischenprodukte verwenden. — Die Elberfelder Farbenfabriken behandeln das Isopropenyl-methylcarbinol mit wasserentziehenden Mitteln wie Kaliumbisulfat, Mineralsäuren und Chlorzink. Der Körper $CH_2 = CH(OH) - C(CH_3) = CH_2$ ist aber nur ein Zwischenprodukt, das der Patentverleiher vom 2-Methyl-3-hydroxybutyl-dimethylamin ableitet. (Engl. Patent 973 1911.) — Der englische Forscher Perkin jun. vereinigte sich mit einer Reihe von Chemikern (Herren Davinn, Eldus, Fernbach, Kane, Matthews, Pim, Pope, Ramsay, Schoen, Strange, Weizmann, Wilbraham), um einen Weg zu finden, der über die Alkohole zu den Kohlenwasserstoffen des Butadiens führt. Wir haben bereits mehrere Patente kennen gelernt, die von Mitgliedern dieser Gruppe genommen wurden. — Fernbach läßt im belgischen Patent Nr. 219 254 ein Verfahren zur Fabrikation von Azeton und höheren Alkoholen schützen, das als Ausgangsmaterial die Kohlehydrate verwendet. Als solche werden angeführt: Kartoffelmehl, Mais, Glukose, Extraktsubstanzen der Holzmaterialien, die man durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf oder mit Säuren erhält. Auf diese Materialien läßt man eine abgeschwächte Hefe und ein Ferment vom Typus des Bazillus ... von Fitz einwirken und führt die Gärung unter Luftabschluß durch; die gas- und dampfförmigen Produkte können in Kondensatoren gesammelt werden. Die abgeschwächte Hefe wird erhalten, indem man Hefe der Wirkung des Fermentes Thyrotrix tenuis unterwirft oder indem man sie mit Wasserdampf oder heißem Wasser unter Druck bei Gegenwart oder Abwesenheit einer Säure oder eines Alkalis behandelt; die Umwandlung ist eine leichter erzielte. Der Hauptgewinn des Erfinders beruht darauf, daß sich die höheren Alkohole in erheblicher Menge durch Gärung in Gegenwart von Leuzin, Isoleuzin, Valin und Tyrosin bilden, stickstoffhaltigen Materialien, die durch Behandlung der Hefe mit Thyrotrix tenuis oder Wasserdampf erhalten werden. Die vorteilhafteste Temperatur liegt zwischen 30 und 35°. — Nach Perkin würde das nach dem Fernbachschen Verfahren erhaltene Azeton etwa 1 Frs. pro Kilo kosten. Diese Flüssigkeit, die in der Sprengstoffindustrie ausgedehnte Verwendung findet, würde also ein Nebenprodukt darstellen, dessen Absatz vollständig gesichert wäre.

Die so gewonnenen höheren Alkohole enthalten eine beträchtliche Menge Butylalkohol. Perkin (Journ. Soc. Chem. Ind. 31, S. 616, 1912) führt den Butylalkohol in das Butylchlorid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ mittels Salzsäure über, das Chlorid wird sodann mit Chlor in einem von Pim konstruierten Apparate behandelt und liefert drei Dichloride

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl \quad CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$$
$$\text{und} \quad CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$$

Läßt man diese Chloride über auf 470° erhitzten Natronkalk streichen, so liefern sie alle drei Butadien in guter Ausbeute.

Perkin stellt Isopren durch ganz analoge Reaktionen aus Isoamylalkohol dar, der sich im Fuselöl vorfindet; man erhält ihn daraus durch fraktionierte Destillation.

André Dubosc macht in „Le Caoutchouc et la Guttapercha" (Dezember 1912) darauf aufmerksam, daß die Abfallprodukte der Branntweinbrennerei, der Zuckerfabrikation und Stärkefabrikation eine ergiebige Quelle für Fuselöl liefernde Materialien darstellen.

Zu erwähnen wäre noch, daß nach einer Schätzung von Perkin das Kilo Butylalkohol nach dem Fernbachschen Verfahren auf etwa 1 Franc zu stehen käme. Es ist aber schwierig vorauszusagen, wie groß die Kosten für die Umwandlung des Alkohols in Butadien und dann in Kautschuk sein werden.

*) Vortrag, gehalten vor der Sektion Lüttich des Vereins der Ingenieure der Hochschule Lüttich, am 5. Januar 1912. — Deutsch von E. Kindscher, Berlin-Lichterfelde.

Die Badischen Anilin- und Sodawerke (Engl. Patent Nr. 10826, 1911) behandeln die Dihalogenide der Paraffinkohlenwasserstoffe, die Monohalogenide der Alkylene und die Monohalogenide der einwertigen Alkohole mit Baryumchlorid, Nickelchlorid, Bleichlorid, mit Aluminium oder Kalk. Isopren wird über das Trimethyläthylenbromid oder -chlorid, über das 2,4-Dibrom-2-Methylbutan und über das 3,4-Dibrom-2-Methylbutan erhalten, wenn man diese Körper mit Baryumchlorid reagieren läßt. Das 2,3-Dibrombutan gibt Butadien usw. Die Erfinder haben sich auch mit diesem Patent die Nutzbarmachung gewisser Nebenprodukte der Isopren- und besonders der Dimethylallenfabrikation für die Zukunft ins Auge gefaßt, welch letzteres in eines der Halogenderivate umgewandelt werden kann, von dem im letzten Patent die Rede war. — Ferner verarbeitet dieselbe Fabrik das Dymethylallen mit der Absicht der Umwandlung desselben in sein Isomeres, das Isopren. Die Umwandlung vollzieht sich, wenn das Dimethylallen bei vermindertem Druck über Aluminiumoxyd geleitet wird, die auf etwa 500° erhitzt sind. (Deutsches Patent Nr. 251 216, 1912.)

e) Petroleum als Ausgangsmaterial.

Perkin und Weizmann (Patent der Vereinigten Staaten Nr. 991 453, 1911) behandeln die alkoholischen Isopentandinsäuren mit Chlorzink als wasserentziehendes Mittel. Die gebildeten Amylenen werden durch eine erhitzte Röhre geleitet und liefern Isopren. — Matthews und Strange stellen Dihalogenide des Isopentans durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf den Kohlenwasserstoff dar. Die erhaltenen Körper werden rektifiziert und dann mit Kaliumhydroxyd, Diäthylamin oder Natriumäthylat behandelt; es wird eine gewisse Menge Isopren erhalten. (Engl. Patent Nr. 4189, 1910.) Perkin, Matthews und Strange dehnen dieses Verfahren auf die Dihalogenide der Paraffine wie das Normalbutan aus. (Franz. Patent Nr. 429 225.) — Isopentan bildet gleichfalls den Ausgangspunkt des franz. Patents Nr. 435 312, 1911, das den Badischen Anilin- und Sodawerken gewährt wurde. Man läßt den Kohlenwasserstoff mit Chlor unter der Einwirkung der Strahlen einer Quecksilberlampe reagieren. Die Chlorisopentanprodukte werden dann mit Kalk behandelt, der den Elementen des Chlorwasserstoffs wegnimmt, und es resultiert das Trimethyläthylen; dieses addiert ein Molekül Halogen und das Dihalogenid liefert bei der Behandlung mit Aluminium oder Chlorbaryum unter vermindertem Druck bei 350° technisch reines Isopren. Erwähnt war bereits das deutsche Patent Nr. 251 217, nach dem die Elberfelder Farbenfabriken die Fraktionen des kaukasischen Petroleums verarbeiten, die bei 70 bis 100° übergehen.

f) Besondere Methoden.

Nun sollen noch einige Methoden beschrieben werden, die in die bisher angeführten Klassen nicht hineinpassen. Die Elberfelder Farbenfabriken legen im deutschen Patentanspruch F. 31 602 ein langes und kompliziertes Verfahren dar, das vom α, β-Dimethyltrimethylenimin und n-Methyltetramethylenimin ausgeht. — Die gleiche Firma behandelt andererseits Verbindungen der Formeln

$$CH_3 \cdot \underset{\substack{|\\ x}}{CH} - CH_2 - CH_2 - \overset{CH_3}{\underset{\substack{|\\ x}}{N}} - CH_3 \quad \text{oder}$$

$$CH_3 - \underset{\substack{|\\ N(CH_3)_3\\ |\\ x}}{CH} - CH_2 \cdot CH_2 x$$

in denen x ein Halogen darstellt, mit einem Alkali.

Die Chemische Fabrik Schering überhitzt die Dämpfe von Nopinen und erhält etwa 20% Isopren (Franz. Patent Nr. 438 789, 1912.)

Bei der Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zum Zwecke der Darstellung der entsprechenden Kautschuke bildet sich eine gewisse Menge unkuranter Produkte, die man von der verfestigten Masse trennen kann. Die Badischen Anilin- und Sodawerke (Engl. Patent Nr. 21 519, 1911) verarbeiten diese Materialien, indem sie dieselben bei einem Druck von 20 mm durch eine mit einer erhitzten Platinspirale beschickten Röhre wandern lassen; das Destillat enthält den größten Teil des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes.

Endlich sei noch bemerkt, daß die gleiche Firma ein Reinigungsverfahren für Isopren ausgearbeitet hat, das auf einer kristallisierenden Verbindung dieses Kohlenwasserstoffes mit schwefliger Säure beruht. Diese neue Verbindung besitzt die unerwartete Eigenschaft, daß sie den Kohlenwasserstoff zurückbildet, wenn man sie in der Wärme mit schwefliger Säure behandelt. — Die Chemische Fabrik Schering kommt zum gleichen Ziele, indem sie Rohisopren mit gasförmigem Chlorwasserstoff reagieren läßt; die bei 143–147° übergehende Fraktion wird dann mit Kalkwasser auf 170–180° erhitzt.

II. Polymerisationsprozesse.

Nachdem wir nun die Verfahren zur Darstellung der einzelnen Kohlenwasserstoffe besprochen haben, wollen wir die Methoden einer genauen Durchsicht unterziehen, die es gestatten, diese Kohlenwasserstoffe in Kautschuk, oder besser gesagt in Substanzen überzuführen, die dem Kautschuk analog sind.

Die Fähigkeit zur Polymerisation ist eine charakteristische Eigenschaft aller Körper, die folgende Kohlenstoffkette enthalten:

$$\rangle C = \overset{|}{C} - \overset{|}{C} = C \langle$$

Diese Tatsache ist bereits 1860 von Williams konstatiert worden, als er zum ersten Male das Isopren unter den Produkten der trockenen Destillation des Kautschuks auffand. — Bouchardat konnte 1879 beobachten, daß Isopren bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure eine Substanz gab, die die elastischen Eigenschaften des Kautschuks besaß.

Tilden wiederholte den gleichen Versuch 1882 und weist als erster darauf hin, daß die Kautschuksynthese für die Industrie durchführbar werden würde, falls es gelänge, ein weniger kostspieliges Rohmaterial für die Darstellung des Isoprens aufzufinden. — Der gleiche Forscher erwähnt 1892, daß sich Isopren in Flaschen, die während mehrerer Jahre in seinem Laboratorium gestanden hätten, von selbst polymerisiert hatte. Auch finden wir bei ihm zum ersten Male die Feststellung, daß dieser synthetische Kautschuk befähigt ist, mit Schwefel zu vulkanisieren. — 1900 polymerisierte Kondakow das β, γ-Dimethylbutadien mit alkoholischem Kali und erhielt neben anderen Substanzen eine Masse, die dem Kautschuk ähnlich war. 1901 bewirkte derselbe Chemiker die Polymerisation dieses Kohlenwasserstoffs mittels Licht oder durch bloßes Stehenlassen. — Am 30. September 1909 nahmen die Elberfelder Farbenfabriken ihr erstes Patent (Deutsches Patent Nr. 235 423) auf die Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. Das Butadien selbst oder mit Benzol verdünnt wird in einem Autoklaven bei einer Temperatur unterhalb 250° erhitzt; die Erhitzungsdauer ist von der Temperatur abhängig. Bei 150° erfordert die Polymerisation zehn Stunden, bei 100° dagegen vier Tage. Das Polymerisationsprodukt ist von einem Terpen und unverändertem Butadien begleitet, von denen man es durch einfache Destillation trennt.

Das deutsche Pat. Nr. 235686 der gleichen Firma dehnt dieses Verfahren auf die Homologen des Butadiens aus:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C=CH\ CH=CH_2\ \alpha\text{-Methylbutadien}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH\ CH=CH_2\ \alpha,\alpha\text{-Dimethylbutadien}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C-CH\ CH=C\!\!<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\ \text{Tetramethylbutadien}$$

und den Körper

$$\begin{matrix} & & & & CH_3 & \\ & & & & | & \\ CH & = & C & - & C & =CH_2 \\ / & & & & \backslash & \\ CH_2 & & & & CH_2 & \\ | & & & & | & \\ CH_2 & & & & CH_2 & \\ & \backslash & & / & & \\ & & CH_2 & & & \end{matrix}$$

an. Ferner führt das Patent die Verwendung von 0,5 % Amelsensäure als Polymerisationsbeschleuniger an.

Das belgische Patent Nr. 228012, das gleichfalls von den Elberfelder Farbenfabriken genommen wurde, betrifft die Polymerisation des Isoprens durch Erhitzen im Autoklaven. Die Polymerisationsperiode erfordert bei gleicher Temperatur mehr Zeit als die des Butadiens. Oberhalb 200° ändert sich im Kautschuk ein Gehalt einer großen Menge von Terpenen.

Im Dezember 1909 erhielt die gleiche Firma das deutsche Patent Nr. 250335 zur Polymerisation von β, γ-Dimethylbutadien im Autoklaven. Die Umwandlung vollzieht sich danach in Gegenwart oder Abwesenheit von beschleunigenden Mitteln oder Lösungsmitteln; die Polymerisation ist beendet, wenn der entstandene Körper in Alkohol unlöslich geworden ist. In Benzol bleibt er dagegen löslich. — Die Autopolymerisation von Kohlenwasserstoffgemischen der Butadienreihe ist endlich Gegenstand des englischen Patents Nr. 6540 1911 (Elberfelder Farbe).

Die Badischen Anilin- und Sodawerke (Franz. Patent Nr. 417170) polymerisierten das Isopren bei einer Temperatur von 100—170° allein oder in Gegenwart neutraler oder alkalischer Verbindungen. Das β, γ-Dimethylbutadien verwandelt sich in Kautschuk durch längeres Erhitzen bei Gegenwart der Lösungen von Kochsalz, von Erdalkalihydroxyden oder von Salzen mit alkalischer Reaktion wie Alkalihydroxyden, Alkalikarbonaten und Zyankalium (Engl. Patent Nr. 14281.)

Heinemann (Engl. Patent Nr. 24238, 1910) behandelt das Isopren mit Sauerstoff oder Ozon in der Wärme. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um einen stark oxydierten synthetischen Kautschuk handelt.

Die Elberfelder Farbenfabriken konnten sich davon überzeugen, daß die durch Kondensation des Butadiens oder seiner Homologen und Analogen erzielten synthetischen Kautschuke gleich natürlichem Kautschuk vulkanisieren. Diese vulkanisierten synthetischen Produkte, die den Vulkanisaten der natürlichen Kautschuke ähnlich sind, sind durch das englische Patent Nr. 6642 1911 geschützt. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Vulkanisation der synthetischen Produkte viel langsamer verläuft als die gleiche Reaktion beim natürlichen Kautschuk.

Die bis zu diesem Zeitpunkte geschilderten Polymerisationsprozesse verlaufen eben derart langsam, daß dies ein Hindernis für ihre industrielle Verwertung sein kann.

Beinahe gleichzeitig wurde dann die Polymerisation durch Alkali- oder Erdalkalimetalle von Matthews und Harries aufgefunden. Die Harriesschen Forschungen sind in „Liebigs Annalen der Chemie", Band 383, Heft 2 und 3, niedergelegt und bilden klassisch in der Literatur der Kautschuksynthese. Matthews ließ sein Verfahren durch das englische Patent Nr. 24790 vom 25. Oktober 1910 schützen. Er ruft anwendbar auf chemische oder Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle, aber die Reaktion verläuft am besten, wenn Natrium in Drahtform verwendet wird. Die Umwandlung ist fast quantitativ und viel schneller als die bisher bekannten. Das Butadien polymerisiert sich in Berührung mit dem Natriummetall in drei Tagen bei 15—40°, die Polymerisation des Isoprens erfordert bei 60° 50 Stunden.

Harries prüfte die Natriumkautschuke und kam zu dem Schluß, daß der Natriumbutadienkautschuk das einzige aller synthetischen Produkte ist, hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften konnte der gleiche Forscher einen Konstitutionsunterschied gegenüber den natürlichen und den normalen synthetischen Kautschuken beobachten. Es scheint, daß ihr molekularer Aufbau wesentlich verschieden ist. β, γ-Dimethylbutadien wird von Natrium in eine Masse verwandelt, die der Guttapercha ähnlich ist.

Die Vorteile der Natriumpolymerisation sind folgende: 1. Die Reaktion verläuft ziemlich quantitativ. 2. Sie wird von Verunreinigungen, die die Kohlenwasserstoffe oft begleiten, nicht wesentlich beeinflußt. 3. Sie vollzieht sich bei relativ niedriger Temperatur. Dies bietet außerdem noch einen besonderen Vorteil, da es bewiesen zu sein scheint, daß die synthetischen Produkte von einer besseren Qualität sind, je niedriger die Temperatur während der Polymerisation war. 4. Sie verläuft schneller als alle anderen Polymerisationsverfahren.

Zur Beschleunigung der Polymerisation werden ferner verschiedene Zusätze vorgeschlagen. So erhitzt Hodgkinson (Engl. Patent Nr. 9219, 1910) das Isopren allein oder verdünnt bei Gegenwart eines Amids eines Alkalimetalls oder in Anwesenheit eines Nitrids, wie z. B. Magnesiumnitrid Mg_3N_2, unter Ausschluß oxydierender Materialien. Die Elberfelder Farbenfabriken (Deutsches Patent Nr. 248399, 1911) geben dem Ausgangskohlenwasserstoff etwas natürlichen oder synthetischen Kautschuk zu. Eine Beschleunigung der Reaktion wird ferner nach dem belgischen Patent Nr. 239496, 1911, der Elberfelder Farbenfabriken durch gewisse organische Substanzen, wie Stärke, Albumin, Harnstoff, Glyzerin, Blutserum etc. erzielt. In Gegenwart dieser Körper verläuft die Umwandlung des Isoprens bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einiger Monate, sie wird aber bei höheren Temperaturen beträchtlich beschleunigt. Die Chemische Fabrik Schering (Franz. Patent Nr. 433825, 1911) gebraucht zur Erreichung des gleichen Zieles die Anhydride der organischen Säuren, während die Badischen Anilin- und Sodawerke (Franz. Patent Nr. 634587, 1911) organische oder anorganische Säuren, deren Salze oder Schwefel verwenden. Sie konnten beobachten, daß durch Zugabe von 0,2 % Schwefel oder 0,002 % Schwefelsäure die Ausbeute um das Dreifache oder Doppelte vermehrt wurde, während das erhaltene Produkt bei Verwendung von 2 % Schwefel vollkommen unbrauchbar ist.

Die Elberfelder Farbenfabriken (Engl. Patent Nr. 2111, 1912) bewirken die Polymerisation des β, γ-Dimethylbutadiens mit alkalisch reagierenden Körpern, wie Ammoniak, Dimethylamin oder Diäthylamin. Ostromißlensky (Belg. Patent Nr. 244540, 1912) polymerisiert die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe mittels der Wirkung ultravioletter Strahlen der Kathodenstrahlen mit bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kontaktsubstanzen. Als solche führt er an: Benzin, schweflige Säure, pyrophores Eisen, frisch brennende Metalle in fein verteiltem Zustande. Die ultravioletten Strahlen bewirken

eine ähnliche Umwandlung, aber es empfiehlt sich, den gebildeten Kautschuk der Wirkung der aktiven Strahlen zu entziehen, da diese ihn schnell wieder zerstören. Es ist also notwendig, die Operation zu unterbrechen, wenn 15—40% Kohlenwasserstoff polymerisiert sind. Die Schnelligkeit der Umwandlung hängt von der Stärke des elektrischen Stroms, seiner Spannung und der chemischen Wirksamkeit der Strahlen ab. Derselbe Gelehrte fand noch ein interessantes Verfahren, das die Kautschuksynthese tatsächlich vereinfachen wird (Belg. Patent Nr. 244965, 1912). Er läßt auf das Bromid des Butadiens direkt Alkalimetall einwirken. Unter Verwendung von Natrium bildet sich Natriumbromid und ein kautschukähnliches Produkt. Das Metall wirkt zunächst halogenentziehend und dann auf das gebildete Butadien polymerisierend:

$$CH_2Br \cdot CHBr - CH = CH_2 + 2\,Na \longrightarrow$$
$$2\,NaBr + CH_2 = CH \cdot CH = CH_2$$
$$n\,(CH_2 = CH \cdot CH = CH_2) \rightarrow (CH_2 - CH = CH - CH_2)_n$$

Die Reaktion vollzieht sich unter der Einwirkung von Wärme, von Sonnenlicht oder besser von ultravioletten Strahlen und ist fast quantitativ. Sie wird beschleunigt durch Aethylacetat, Dimethylamin, Jod etc.

Eine andere Reaktion, die von Ostromisslensky gefunden wurde, ist Gegenstand des belgischen Patents Nr. 244381, 1912, deren Gesetzlichkeit aber von Heinemann bestritten wird. Er polymerisiert Vinylchlorid oder -bromid $CH_2 = CHCl$, $CH_2 = CHBr$ durch Wärme. Das polymerisierte Chlorid soll eine mit dem Chlorid des Butadienkautschuks identisch sein und außerdem soll es möglich sein, den Butadienkautschuk mit Zinkstaub daraus zu regenerieren.

Zu erwähnen wäre noch eine Methode, bei der man nicht von den einfachen Kohlenwasserstoffen ausgeht; sie ist Gegenstand des belgischen Patents Nr. 249382 der Gesellschaft „The Diamond Rubber Co." Die Erfindung beruht auf der direkten Behandlung bestimmter Alkohole, wie Isopropenylmethylcarbinol im Autoklaven

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3) = CH_2$$

von Pickon oder dem Alkohol der Formel

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2$$

mit wasserentziehenden Mitteln. Das Ergebnis einer Erhitzung auf 100° nach 30—45 Tagen ist der entsprechende synthetische Kautschuk.

Der natürliche Kautschuk enthält nun Harze und stickstoffhaltige Bestandteile, denen von einer Reihe von Chemikern eine wesentliche Rolle zugeschrieben wird. Man hat dementsprechend den synthetischen Kautschuken, denen es öfters an Elastizität fehlt und die eine Neigung zum Erhärten zeigen, gewisse Mengen tierischer und vegetabilischer Proteine zugesetzt. So fügt Heinemann (Engl. Patent Nr. 1445, 1911) den noch nicht polymerisierten Kohlenwasserstoffen stickstoffhaltige Materialien bei.

Allgemeines über synthetische Kautschuke

Fritz Frank (Tropenpflanzer 16, S. 442) äußert in einer Veröffentlichung die Ansicht, daß der synthetische Kautschuk etwa die Eigenschaften eines Naturkautschuks mittlerer Qualität besitzt. Demgegenüber ist zu bemerken, daß die synthetischen Kautschuke mit den zur Zeit auf dem Markt befindlichen Sorten nicht vergleichbar sind, da sie gewisse Charakteristika besitzen, die es berechtigt erscheinen lassen, sie einer besonderen Klasse einzuordnen, zumal die verschiedenen Verfahren, die zur Herstellung dieser synthetischen Produkte führen, Kautschuke liefern, deren Eigenschaften stark voneinander abweichen. So lassen sich z. B. auf synthetischem Wege Sorten erzielen, welche die guten Eigenschaften der Naturkautschuke besitzen, während andere wieder vollkommen unbrauchbar sind. — Gewisse Fehler scheinen ihnen aber allen anzuhaften. Diese sind:

1. Die langsame Vulkanisation. — Die Vulkanisation verläuft bei einigen Produkten so träge, daß ein Teil der Hersteller überhaupt daran gezweifelt hat, daß sie mit Schwefel reagieren. Diese Unregelmäßigkeiten in der Vulkanisationsgeschwindigkeit könnten nun die synthetischen Kautschuke schon in Mißkredit bringen, da die Fabrikanten bei einer derartigen Komplizierung der Fabrikation sich bald von diesem Rohmaterial abwenden würden. Es ist aber zu hoffen, daß sich diese Schwierigkeiten noch beheben lassen werden.

2. Es ist bekannt, daß die Naturkautschuke in Benzol, Petroleum, Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw. löslich sind; diese Eigenschaft findet in der Fabrikation von Gummiwaren fortgesetzt Anwendung. Man hat nun festgestellt, daß die synthetischen Kautschuke in denselben organischen Flüssigkeiten kurz nach ihrer Herstellung löslich sind, daß sich aber diese Eigenschaft im Laufe der Zeit verliert und daß sie dann, in die Lösungsmittel gebracht, nur mehr stark quellen. Harries schreibt diesen Uebelstand einer eigentümlichen Eigenschaft zu, die den dritten Fehler der synthetischen Kautschuke ausmacht.

3. Dieser dritte schwerste Fehler, der der Mehrzahl der synthetischen Kautschuke anhaftet, ist ihre Empfindlichkeit gegen Licht und Luftoxydation. Die Oberflächenoxydation bildet eine unlösliche Haut, welche die Einwirkung des Lösungsmittel verhindert. Eine Probe synthetischen Kautschuks z. B., die 2% Azetonextrakt zeigte, gab nach 32stündiger Belichtung mit einer Quecksilberquarzlampe 20% harzartigen Stoff. Bei anderen Sorten zeigt sich diese Verharzung schon beim Liegen an der Luft. Sie überziehen sich mit einer weißen Schicht und gleichzeitig tritt eine allmähliche Erhärtung ein. Andererseits gibt es aber auch Sorten synthetischer Kautschuke, denen dieser Uebelstand nicht anhaftet. So schien eine Probe synthetischen Kautschuks, nachdem sie zwei Monate dem Einfluß des Lichtes ausgesetzt war, praktisch unempfindlich gegen dessen Einwirkungen zu sein. Dasselbe Muster zeigte außerdem auch Eigenschaften, die sehr ermutigend sind. So ließ es sich gut vulkanisieren und ertrug auch alle anderen Phasen des Verarbeitungsprozesses wie ein guter Naturkautschuk. Das Vulkanisat war rissig und elastisch.

4. Viele synthetische Kautschuke sind klebrig. Sie haften auf den Walzen der Mischwerke und man hat Mühe, sie davon abzulösen. Diese Eigenschaft zeigen besonders Produkte, die sich allmählich unter dem Einfluß des Lichts depolymerisieren.

Es wäre nun noch ein Gesichtspunkt zu beachten, der in der Literatur dieser synthetischen Produkte scheinbar übersehen worden ist. Die Mehrzahl der Darstellungsweisen benutzt die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe als Zwischenprodukte; diese sind aber im allgemeinen sehr flüchtige Flüssigkeiten. Das Butadien z. B. ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. So wird es bei der industriellen Ausgestaltung dieser Verfahren schwierig sein, eine beträchtliche Verdampfung dieser Körper zu vermeiden. Ob diese Dämpfe noch völlig wirkungslos auf den Organismus sind, muß die Zukunft lehren. Obgleich von unserer Seite keine systematischen Versuche nach dieser Richtung hin unternommen worden sind, so konnten wir doch beobachten, daß eine mit Isoprendämpfen geschwängerte Atmosphäre keine unmittelbare Bekümmerung hervorrief. Der Geruch ist zwar sehr stark, man gewöhnt sich jedoch schnell daran. Mit der Zeit aber scheinen gewisse Störungen des Organismus einzutreten. Man empfindet eine Art Müdigkeit, die Gesichtsfarbe wird bleich, man wird schwach und bekommt Fieber. Ferner konnten wir Verdauungsstörungen beobachten. Zufälligerweise konnten wir auch schwere Störungen wahrnehmen, die durch Verschlucken einer

geringen Menge Isopren verursacht worden. Der Chemiker, dem dies passierte, hatte an sehr starker Steigerung der Blutzirkulation zu leiden, die Zahl der Herzschläge erhöhte sich auf 140. Unter diesen Gesichtspunkten scheinen methodische medizinische Untersuchungen beim gegenwärtigen Stande der Frage am Platze zu sein.

Anmerkung der Redaktion. Mit den Ausführungen des Herrn Ingenieur Nauß, die manchmal einen etwas einseitigen Standpunkt zu vertreten scheinen, möchten wir uns nicht in allen Punkten einverstanden erklären. Nauß sagt z. B. (S. 347): „Frank ... fand eine interessante Reaktion, die Azetylen in folgender Weise umwandelt usw." Aber die angeführten Reaktionen waren meist nicht neu, und die wirklich neue, nämlich Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus dem Dichloräthan bei 400° durch mit Kohlensäure gesättigten Natronkalk, ist meines Wissens ... (und nicht Frank) patentiert worden. Escales.

Ueber die Löslichkeit der Nitrozellulosen in Aethylalkohol. (Schluß)

Von Dr. H. Schwarz, Zürich.

Die Skizze ist nur als eine schematische aufzufassen, die nicht die absoluten Werte wiedergibt. Für jede andere Kollodiumnitrozellulose ergeben sich wieder andere Werte, nur der Kurvenform wird allein gemeinsam sein. Interessant ist die große Aehnlichkeit dieser Kurve mit der Viskositätskurve (siehe Kolloidzeitschrift 1913, Heft 1). So interessant es auch gewesen wäre, Nitrozellulosen anderer Herkunft auf ihre Löslichkeit in Alkohol hin zu untersuchen, so mußte ich doch davon absehen, da mir Nitrozellulosen aus anderen Fabriken unzugänglich waren. Aber für alle Kurven der Kollodiumnitrozellulosen wird ein Charakteristikum angenommen werden dürfen: a) Der plötzliche Aufstieg der Kurvenlinie innerhalb der ersten 5 Minuten, b) das Hin- und Herschwanken während einer folgenden längeren oder kürzeren Zeitperiode und schließlich c) das allmähliche Abfallen der Kurve.

Daraus darf man schließen, daß die Alkohollöslichkeit während der Nitrierung anfangs regellos ab- und zunimmt und erst nach einem 40—50 Minuten dauernden Auf- und Abschwanken, nach Ueberschreiten eines Löslichkeitsmaximums anfängt, in regelmäßiger Weise abzusteigen und in größtenteils alkoholunlösliche Nitrozellulosen überzugehen.

5. Einfluß des Trocknens der Zellulose. Wenn die Alkohollöslichkeit einer Nitrozellulose mit der Bildung von Nitrohydro- und Nitrooxyzellulose Hand in Hand geht, so muß auch dem der Nitrierung vorausgehenden Trocknungsprozeß der Zellulose irgendein Einfluß zugesprochen werden. Beruht doch gerade in der Umwandlung der Zellulose in Hydro- oder Oxyzellulose ein besonders in mehreren Patenten niedergelegtes Verfahren zur Löslichmachung einer Nitrozellulose — in Aethylalkohol. Chardonnet[1]) erreicht dies z. B. durch Erhitzen der Zellulose in einem Luftstrom auf 150—170° während 4—8 Stunden, Bell[2]) durch Erhitzen der Zellulose auf hohe Temperatur bei Gegenwart erhitzter, sauerstofffreier Gase, wie Kohlensäure oder Stickstoff.

In Zelluloidbetrieben setzt man das Papier, um es von der ihm anhaftenden hygroskopischen Feuchtigkeit zu befreien, einer Temperatur von 40° aus und bewahrt es in solchen Räumen auf. Die Frage nach zweckmäßigem Trocknen ist noch ein ungelöstes Problem. Es gibt Papiere, die nach dem Trocknen eine NaOH $\left(\frac{N}{10}\right)$ Lösung nach viertelstündigem Kochen sehr viel stärker gelb färben als vor dem Trocknen. Anderes Papier wird im Verlauf von Wochen und Tagen so spröde, daß es beim Verreiben mit den Fingern zu Pulver zerfällt. Wieder anderes wird gelb beim Trocknen oder färbt sich mit Methylenblau nach dem Trocknen viel dunkler und unauswaschbarer an. Man wird dieses Verhalten entweder auf eine allmähliche Zersetzung der Zellulose selbst oder, was nach C. Schwalbe wahrscheinlicher ist, „auf Zersetzung ihrer Verunreinigungen" zurückführen müssen. Es ist ja nicht ausgeschlossen, daß beim Erhitzen in der Atmosphäre eine allmähliche Oxydation einsetzt, viel wahrscheinlicher ist freilich, daß als Gehalt an Oxyzellulose (von der Bleiche her) das Verhalten beim Erhitzen bedingt. Von gewissen Oxyzellulosen weiß man, daß sie bei 100° unter Gilbung Zersetzung erleiden.

Nichts scheint mir geeigneter, auf die Bedeutung der Qualität eines Papiers für seine Eignung zur Zelluloidfabrikation hinzuweisen, als diese Bemerkungen. Sie schließen auch die Forderung in sich, daß sich der Zelluloidchemiker mit dem Papierchemiker zu gemeinsamer Forschungsarbeit verbinde, im Interesse der Wissenschaft wie auch der Technik.

6. Stabilität der Nitrozellulose. Betriebserfahrungen scheinen darzutun, daß schlecht stabilisierte und nur in kaltem Wasser ausgewaschene Nitrozellulose beim Trocknen und Auspressen mit Alkohol dann eine größere Löslichkeit zeigen und einen größeren Anteil an gequollener Nitrozellulose an den Alkohol abgeben als eine gut stabilisierte und mit heißem Wasser behandelte Nitrozellulose. Es ist aber sehr fraglich, ob es damit seine Richtigkeit hat. Es geht nicht an, aus Betriebsresultaten unmittelbare Schlüsse zu ziehen, besonders in der Chemie des Zelluloids, wo die Verhältnisse so kompliziert sind. Ein einwandfreier Beweis ist dafür nie erbracht worden. Und was die Löslichkeit in Aetheralkohol betrifft, so ist nach Berl und Klaye gerade das Gegenteil der Fall: Chemisch beständige Nitrozellulose hat nach ihren Beobachtungen eine größere Löslichkeit in Aethylalkohol als solche, welche nicht chemisch beständig gewaschen ist.

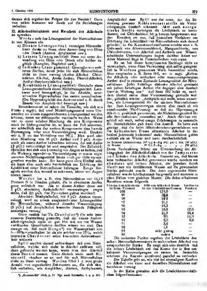
7. Temperatur der Zellulose. Es mag schließlich von Interesse sein, noch zu wissen, daß eine starke Herabsetzung der Temperatur[1]) Nitrozellulosen löslich macht, die bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich sind. Allerdings sind hier nicht Lösungen in Alkohol studiert worden, sondern solche in Aetheralkohol und in Aether. Immerhin ist auch diese Beobachtung imstande, auf die Möglichkeit eines Einflusses bei Alkohollösungen hinzudeuten.

Schwalbe weist in seiner „Chemie der Zellulose" p. 301 besonders auf obige Tatsache hin, indem er hervorhebt, daß ein Quellungsvorgang dabei stattfinde und die Lösung keine echte sei, sondern eine Pseudolösung. „Der tatsächlich verlaufende Lösungsvorgang wird aus dem Ineinandergreifen chemischer Verbindung des zu lösenden Stoffes mit dem Lösungsmittel einerseits, physikalischem Quellungsvorgang und Entstehung einer kolloidalen Lösung andrerseits zu denken sein." Unter der angenommenen chemischen Bindung sind ätherund azetalartige Verbindungen zu verstehen, die im Ueberschuß des Lösungsmittels löslich sind und deren Bildung durch Zulügen von Chlorkalzium erleichtert wird. Diese eigentümliche Erscheinung beruht auf der Beobachtung, daß sich Kollodium in Alkohol löst, wenn dieser mit gewissen Mengen von Acetaten, Laktaten oder Chloriden versetzt oder verunreinigt ist.

Ist es im Hinblick auf diesen Sachverhalt nicht angezeigt, auf die Bedeutung der Unreinigkeiten im kommerziellen Alkohol in Bezug auf seine Lösungsfähigkeit der Kollodiumnitrozellulose hinzuweisen und auf der

[1]) Chardonnet. Belg. Patent 97 116.
[2]) D. R. P. 199 885.

[1]) Schwalbe l. c., p. 301



daraus sich ergebenden Folgen für den Betrieb? Ganz von selbst kommen wir damit auf die Beziehungen zwischen

II. Alkohollöslichkeit und Reinheit des Alkohols

zu sprechen.

Worden teilt die Lösungsmittel der Nitrozellulose in vier Klassen ein:

a) Direkte Lösungsmittel vermögen Nitrozellulose direkt zu lösen ohne Anwendung von Hitze oder Druck (Azeton, Amylazetat usw.).

b) Latente Lösungsmittel lösen nur unter Anwendung von Hitze oder Druck oder beiden zugleich (Kampfer, Naphthol usw.).

c) Indirekte Lösungsmittel. Gemische von mehreren Stoffen, deren jeder für sich Nitrozellulose nicht zu lösen vermag (Aether-Alkohol, Chlorkalzium-Alkohol, Anilin-Aether, Phenol-Alkohol, Aethyl-Butylamylalkohol usw.)

d) Kombinierte Lösungsmittel. Gemische eines Lösungsmittels mit einem Nichtlösungsmittel. Letzteres wird hinzugefügt, in der Absicht, unerwünschte Eigenschaften des ersten auszuschalten. (Die Hygroskopizität des Azetons wird z. B. durch Zusatz von Amylalkohol beseitigt usw.)

Bemerkenswert ist schon die Tatsache, wie sich aus Punkt c ergibt, daß zwei Nichtlösungsmittel unter Umständen zu einem ausgezeichneten Lösungsmittel werden können, wenn sie miteinander vermischt werden. Wenn nun in einer solchen Mischung die eine Komponente stark im Uebergewichte ist, so kann der Fall eintreten, wo schließlich nur der andern Komponente eine fremde Beimengung oder eine Verunreinigung wird. Denken wir z. B. an das Verhältnis von 99:1. Man wird also eine Mischung von 98 pCt Aether und 2 pCt Anilin auch als einen Aether betrachten können, der mit Anilin (2 pCt.) verunreinigt ist und umgekehrt. Der Zelluloidchemiker hat sich nun beständig vor Augen zu halten, daß die Wirkung irgendeiner Verunreinigung in einem sogenannten Nichtlösungsmittel heute noch gar nicht vorauszusehen werden kann. Sie kann ganz ohne Einfluß sein, sie kann aber auch sehr beträchtlich zur Erhöhung der Löslichkeit einer Nitrozellulose beitragen. Einige Beispiele werden das, worauf es ankommt, klarer vor Augen treten lassen.

Worden hat z. B. eine Nitrozellulose von 11,15 Prozent N in Händen gehabt, die in absolutem Aether ganz unlöslich war. Als er diesen Aether dann mit 1 pCt. absolutem Aethylalkohol verunreinigte, zeigte sich, daß 2/3 pCt. des Pyroxylins gelöst wurden!!

Absoluter Methylalkohol, mit 5 pCt. Azeton verunreinigt, wird zu einem ausgezeichneten Lösungsmittel für Nitrozellulose, während dieselbe Verunreinigung (5 pCt.) auf Amylalkohol keinerlei lösende Fähigkeit anzuregen vermag.

Ganz neulich hat Th. Chandelon*) die sehr interessante Feststellung gemacht, daß ein reines Aetheralkoholgemisch nicht so gut löst wie ein mit Wasser verdünntes. Quantitatives darüber wissen wir nicht. Das sicherste ist, daß nach Donge*) ein Wassergehalt von 6—10 pCt vorteilhafter ist als ein solcher von 25 pCt., welch letzterem Chardonnet seine besondere Aufmerksamkeit widmete.

Spill machte darauf aufmerksam, daß eine Nitrozellulose, welche sich nicht in Alkohol auflösen will, dazu gebracht werden kann, wenn man dem Alkohol etwas Benzol zusetzt. Ganz ähnlich wirkt auch Rizinusöl, obschon es an und für sich Nitrozellulose nicht zu lösen vermag. Worden führt l. c. eine große Anzahl von organischen Substanzen an, die sich ähnlich verhalten, wie Amyläther, Azeton, Aethylazetat, Amylalkohol usw. Spill war der erste, der die Bedeutung gewisser Kohlenwasserstoffe als Verunreinigungen deutlich erkannte. Aber auch anorganische Stoffe vermögen die Löslichkeit zu beeinflussen, auf Chlorkalzium ist ja bereits hingewiesen worden. Erwähnt sei nur, daß besondere Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Nitrozellulosen sich darauf gründen, in der Kunstseidenindustrie machte man z. B. Gebrauch von Aluminiumchlorid, Manganchlorür, von Chlorderivaten, von Alkohol und Aethern usw. Wissenschaftliche Untersuchungen liegen darüber keine vor. Alles Material liegt in Patentschriften verborgen.

Es ist bei dieser komplizierten Sachlage nicht zu verwundern, wenn diese Verwirrung sich selbst geltend lieb in Wordens genanntem Werk bemerkbar macht. Man vergleiche z. B. Seite 160, wo er sagt: „Keiner der Alkohole oder einfachen oder zusammengesetzten Aether sind in reinem Zustande Lösungsmittel der Nitrozellulosen. Jeder beliebige einfache Alkohol gemischt mit jedem beliebigen Aether übt dagegen eine deutlich lösende Wirkung aus." Auf Seite 182 heißt es, nachdem überall zuvor diese Voraussetzung gemacht worden, plötzlich wieder: „Aethylalkohol ist, wenn wasserfrei, ein Lösungsmittel für die niedern Nitrozellulosen dar. Sein Lösungsvermögen nimmt aber rasch ab mit zunehmender Verdünnung, so daß ein 95prozentiger Alkohol, praktisch genommen, als Nichtlösungsmittel für alle Nitrozellulosen anzusehen ist." Auch darüben entschloß ich mich, selbst einige Erfahrungen zu sammeln. Ein Betriebsfehler gab dazu den Anstoß. Es hatte sich gezeigt, daß der beim Alkoholtrocknungsverfahren von der hydraulischen Presse ablaufende Alkohol in der heißen Jahreszeit bedeutend mehr Nitrozellulose gelöst enthielt als im Winter und zwar durchschnittlich

im Sommer (Alkoholtemp. 30° C.) 4—5 g NC. pro 1 Alk. (95 pCt.)
im Winter („ 8° C.) 2—3 g „ „ „ (95 pCt.).

Diese Beobachtung führte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Alkohollöslichkeit von der Temperatur und Stärke des Alkohols. Bemerkt sei, daß hierzu kein technischer Alkohol genommen wurde, sondern ein absoluter und reiner Alkohol, der jeweilen durch Verdünnen mit destilliertem Wasser auf die gewünschte Stärke gebracht wurde. Die dazu angewandte Nitrozellulose wurde fabrikatorisch hergestellt und stammte in allen Fällen vom gleichen Muster. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

Stärke des Alkohols in Gew. Prozent	1000 ccm Alkohol lösen in der Siedehitze Gramm	Punktierte Punkte
100	178,0	—
99	30,4	—
98	24,5	—
97	21,1	—
96	18,3	—
95	16,0	17,0
94	11,8	14,4
93	9,3	11,9
92	5,8	8,0
91	3,5	—
90	1,6	—
89	sehr gering	—
88	nichts	—

Die punktierten Punkte ergeben die Löslichkeit desselben Nitrozellulosemusters in technischem Alkohol von entsprechender Stärke. Es zeigt sich also deutlich, daß die höhere Löslichkeit auf das Konto der in ihm enthaltenen Verunreinigungen zu setzen ist. Immerhin scheinen die Kurven annähernd parallel zu verlaufen.

Die Tabelle gibt an, wie viel bei einmaligem Kochen ein Alkohol von einer und derselben Nitrozellulose aufzunehmen vermag.

In der Kälte gestalten sich die Löslichkeitsverhältnisse folgendermaßen:

*) „Kunststoffe" 1913, p. 71. Vgl. auch Schwalbe, l. c. p. 301.

Stärke des Alkohols Prozent	1000 ccm. Alk. lösten Gramm
100	16,9
99	9,9
98	6,2
97	4,96
96	3,8
95	3,0
93	2,01
92	1,18
91	0,58
90	0,12
89	nichts.
94	2,6

Die graphische Übertragung dieser Zahlen führt zu nebenstehender Kurvenbildung.

Bei der Überprüfung dieser Tabellen mit verschiedenen andern Nitrozellulosen ergab sich, daß die Alkohollöslichkeiten für andern Nitrozellulosen wieder verschieden sind und zwar bald höher, bald niedriger. Nur so läßt sich die schon erwähnte Behauptung in Worden's Buch begreifen und entschuldigen, worin gesagt wird, daß ein 95prozentiger Alkohol praktisch genommen keine Nitrozellulose mehr zu lösen imstande sei.

Aus vorliegenden Untersuchungen sollte sich der Schluß von selbst ergeben haben, daß Löslichkeitsangaben einer speziellen Nitrozellulose in gemischten Lösungsmitteln nur eine Bedeutung haben können, wenn der Reinheitsgrad der einzelnen Lösungsmittel genau angegeben und das Verhältnis bezeichnet wird, in welchem sie miteinander gemischt sind. Bei einfachen „Lösungsmitteln" sollte außerdem noch der Stärkegrad angegeben werden.

Denn die Literatur ist so reich an unerklärlichen Lösungsanomalien und so widersprechend sind die Resultate selbst der namhaftesten Autoren auf diesem Gebiet, daß Löslichkeitsangaben der Nitrozellulosen nur mit größter Vorsicht und Zurückhaltung aufgenommen werden sollten.

Die praktische Bedeutung der hier resultierenden Ergebnisse soll Gegenstand einer späteren Besprechung werden.

Gewichte der gelösten Nitrozellulose in Gramm auf 1 l Alkohol.

Stärke des Alkohols in Gewichtsprozent.

Löslichkeitskurve einer Nitrozellulose in Alkohol (pur).

Referate.

Igel, Der Schutz des Holzes gegen Fäulnis, unter besonderer Berücksichtigung der Holzschwellentränkung. (Techn. Rundschau 1913, Nr. 30 und 33.)

Die Ursache der Zerstörung des Holzes durch Fäulnis sind mikroskopisch kleine Fadenpilze; der Träger der Fäulnis ist der Holzsaft, besonders durch seinen Gehalt an Eiweiß, Stärke und anderen leicht zersetzlichen Massen. Das Endprodukt der Fäulnis besteht aus einer bräunlich gefärbten, faulen, feuchten [illegible] Masse von [illegible] Bruch. Dort, wo der Feuchtigkeitswechsel am stärksten ist, also an und in der Bodenfläche, bildet sich die Fäulnis am ehesten und [illegible]. Die Fäulniserreger [illegible] Entwicklung und Erhaltung einen geeigneten Nährboden sowie ferner Luft, Feuchtigkeit und eine gewisse Wärme. Beim Fehlen nur eines dieser Faktoren [illegible] ihre Daseinsmöglichkeit genommen und der Fäulnisprozeß kann nicht vonstatten gehen. — In der Praxis kann man die Hölzer dem schädlichen Wechsel von Feuchtigkeit und Trockenheit sowie dem Luftzutritt nicht entziehen. Eine größere Dauer erhalten die Hölzer erst dann, wenn sie mit fäulniswidrigen Stoffen behandelt werden, und zwar müssen die Tränkstoffe derart gewählt sein, daß sie die Fäulniserreger töten, die schädlichen Reste der Saftbestandteile (Eiweiß und Stärke) in unlösliche Verbindungen überführen und mit dem Wasser keine löslichen Verbindungen eingehen. Zu diesem Zwecke muß [illegible] in flüssiger oder gasförmiger Form [illegible]. Der Tränkung der Hölzer gehen als Vorbereitungsarbeiten Trocknen, Auslaugen, Dörren und Dämpfen voraus. Bezüglich der Tränkungsfähigkeit der verschiedenen Hölzer ist folgendes zu sagen: [illegible] ist allen Splintholz und [illegible] das [illegible] Kernholz der [illegible]. Unvollkommen, doch noch genügend durchtränkungsfähig ist das von Natur aus trockene [illegible] Kernholz aller Nadelhölzer, wobei das viele [illegible] von Harz die Imprägnierung erschwert. Nicht imprägnierbar [illegible] von Natur aus mit einem Farbstoff im Kern durchtränkten Hölzer sowie Hölzer mit Färbeschäden, das heißt mit Abweichungen von der normalen Farbe des Splints oder Kernholzes. — Man unterscheidet die verschiedenen Tränkungsverfahren 1. nach der Behandlung der Hölzer beim Tränken und 2. nach den Stoffen, welche zum Tränken verwendet werden. Ad 1 unterscheidet man [illegible] die Tränkungsstoffe ohne äußeren Druck, mit durch Eintauchen, mit geringem Druck oder mit Hochdruck auf die Holzfläche wirken. Ad 2 sind entweder wässerige Metallsalzlösungen ($CuSO_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$) oder ölige Flüssigkeiten (Steinkohlenteeröl) in Gebrauch. Danach ergeben sich vier Hauptverfahren zum Tränken von Hölzern: a) Tränken mit Kupfervitriol unter schwachem Druck auf das Hirnholz (Boucherie 1841), b) Tränken mit Quecksilberchlorid ohne Druck (Kyan 1832), c) Tränken mit Zinkchlorid unter Hochdruck gegen alle Holzflächen (Burnett 1838), d) Tränken mit Steinkohlenteeröl unter Hochdruck gegen alle Holzflächen (Bethell 1838). — Man hat eigene [illegible] angelegt (z. B. die Rütgerswerke in Stendal), um den Wert der Imprägnierungsanstalt möglichst genau zu bestimmen. — Es werden die einzelnen Verfahren besprochen. Die Nachteile bei der Tränkung mit Metallsalzen erörtert und das Tränken mit Teeröl [illegible]. Das [illegible] zur Schwellenimprägnierung verwendete Steinkohlenteeröl ist ein Gemenge von verschiedenen, schwer verdunstbaren Ölen. Konservierende Eigenschaften des Teeröls bestehen hauptsächlich in seinen hochsiedenden neutralen Bestandteilen, nicht etwa die Karbol- oder Teersäuren. Das Imprägnierverfahren mit Teeröl wirkt auch dadurch günstig, daß das Öl mit der Zeit durch Oxydation und Verharzung immer fester wird und die [illegible] mit einer für Wasser und Luft undurchlässigen festen Schicht bekleidet. Infolgedessen wächst auch die Festigkeit des Holzes gegen mechanische Angriffe. Zu den Nachteilen des Verfahrens gehört [illegible] Preis, weil man nur durch vollständige Sättigung des Holzes mit großen Mengen Öl eine zufriedenstellende Durchtränkung des Holzes zu erreichen glaubte. Man wendet neuerdings Sparverfahren an, um mit geringeren Ölmengen auszukommen; ein bisher gebräuchliges Verfahren ist das von Rüping, das ausführlich beschrieben wird.

—s.

Benjamin Jablonower, A Study of the Velocity of Reaction between Phenol and Formaldehyde. (Journal American Chemical Society. Vol. XXXV. Nr. 6. Juni 1913. Seite 811 bis 821.)

Die Beurteilung, wie weit die Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd vorgeschritten ist, wird gewöhnlich durch Beobachtung und Abschätzung des Flüssigkeitsgrades ermöglicht. Es lag daher der Gedanke nahe, durch exakte Messungen der [illegible] mittels Viskosimeter [illegible] die Phasen der Reaktion genauer zu bestimmen; die Methode erwies sich jedoch praktisch nicht anwendbar. Da aber der Flüssigkeitsgrad unter anderem auch vom spezifischen Gewicht abhängt, so beschloß der Verfasser, das spezifische Gewicht als Maß für das Fortschreiten der Reaktion zu verwenden und die Beziehungen, die zwischen beiden bestehen, aufzudecken.

Für die Versuche wurden große Probierröhren von 3 cm Durchmesser und 30 cm Länge mit ihrem Inhalt, der aus kristallisierter Karbolsäure (Phenol) einer 40prozentigen Lösung von käuflichem Formaldehyd und einer Normallösung von Ammoniumhydroxyd als Katalysator auf einem Wasserbad erwärmt. In jede Probierröhre war ein Hydrometer zur Beobachtung des spezifischen Gewichts und ein

[illegible]

Patent-Bericht.

[illegible]

werden in einer mit Kohlensäureeis-Mischung auf — 80° gekühlten Vorlage verdichtet. Man erhält so Isopren in guter Ausbeute und von großer Reinheit. In gleicher Weise wird Isopren in guter Ausbeute erhalten durch Ueberleiten von 3 : 4 — Dibrom — 2-methylbutan

(CH₃)₂CBr — CH₂ — CH₂Br

oder 4 : 4 — Dibrom — 2 methylbutan

(CH₃)₂CH — CHBr — CH₂Br

über Aetzkalk bei 400° und 80 mm Druck. S.

D. R. P. Nr. 264264 vom 25. XII. 1911. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg. Verfahren zur Unschädlichmachung des aus schädlichen Ausgangsmaterialien stammenden Kohlenstoffes in einer zur Polymerisierung geeigneten Form. Aus z. B. Rohbenzolvorlauf wird der Schwefelkohlenstoff z. B. durch alkoholisches Kali entfernt; darauf wird das anwesende Cyklopentadien durch Erhitzen in ein höheres Polymerisat übergeführt, die Kohlenwasserstoffe vom Charakter des Acetylens werden mit Hilfe ihrer Natriumverbindungen entfernt und das Butadien wird durch Fraktionieren auf den gewünschten Reinheitsgrad gebracht. Die Entfernung des Schwefelkohlenstoffes und des Cyklopentadiens können in einer Operation durch Erhitzen des Ausgangsmaterials vorgenommen werden, auch kann die Entfernung des Cyklopentadiens und der Acetylene in einer Operation durch Behandlung mit Natrium vorgenommen werden. S.

D. R. P. Nr. 264266 vom 17. XII. 1912. Rheinische Campher- und Zelluloidfabrik in Mannheim-Neckarau. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Das Verfahren besteht darin, daß Pinenchlorhydrat mit Ammoniak bei Gegenwart eines Lösungsmittels erhitzt werden. In 1200 kg Kresol z. B. oder die entsprechende Menge eines anderen Phenols werden 100 kg Ammoniak unter Kühlung eingeleitet und diese ammoniakalische Kresollösung wird mit 1000 kg Monochlorhydrat in einem Autoklaven auf 180—220° erhitzt. Nach 8 bis 4 Stunden ist die Reaktion beendet. Das überschüssige Ammoniak wird im Kresol abgedunsten und darin aufgefangen. Kampfen werden durch Dekantation oder Destillation Chlorammonium, Kresol und Camphen voneinander getrennt. Man erhält das Camphen als vollständig sofort etwa zwei weißer festen fast reiner in nahezu theoretische Ausbeute. Das Kresol wird fast gänzlich wiedergewonnen, während bei allen Phenolatverfahren infolge Verharzung nicht unbeträchtliche Kresolverluste eintreten. Das Verfahren verläuft schneller als mit alkoholischem wässerigen oder gasförmigen Ammoniak. S.

D. R. Patent Nr. 264241 vom 12. Juni 1912. Dr. Hermann Kindt in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes. Es wurde schon mehrfach versucht, die Brennereiabfälle (Schlempe, Hefe und Trebern) gewerblich zu verwerten. Von der Erwägung ausgehend, daß eine gewinnbringende gewerbliche Verwertung dieses Materials nur dann möglich sei, wenn als Verwendungszweck gefunden werde, der einerseits keine umständliche Bearbeitung des Rohmaterials fordere, andererseits gewissermaßen nebenbei den vorhandenen Alkohol als Nebenprodukt zur Gewinnung der Kosten des Rohmaterials decken müßte und kam Erfinder dazu, im derartig geeigneten Verwendungszweck die Ausnutzung des großen Eiweißgehalts des Rohmaterials zur Gewinnung eines Klebstoffs. Es enthält nämlich die Hefe 45 % ganz, der Kleberteil dagegen bis zu 32 Prozent Eiweiß. Versuche, die Klebfähigkeit des Eiweißes durch Abdampfen im Vakuum unter Erwärmung zu entwickeln (wobei von selbst der Alkohol abläuft und aufgefangen werden kann), schlugen zunächst fehl; das fabrikmäßige Schäumen des Rohmaterials im Vakuum machte das Abdampfen fast unmöglich und das gewonnene Material genügte den Anforderungen eines Klebstoffes in keiner Weise; die Klebkraft war ungenügend, die Masse schäumte beim Verstreichen, nahm Wasser an, gärte weiter und wurde in kurzer Zeit verdorben. Ein weiterer Mißstand war die schlechte Haltbarkeit des zur Verarbeitung gelangenden Rohmaterials, das beim Lagern leicht in starke Gärung fällt und schnell verdirbt. Da es bekannt ist, daß man mit schwefliger Säure die Gärung unterbrechen kann, wurde dem Rohmaterial, um es haltbar zu machen, schweflige Säure zugesetzt. Dabei wurde die überraschende Entdeckung gemacht, daß durch Zusatz von schwefliger Säure zu dem zur Verarbeitung gelangenden Rohmaterial nicht bloß dessen Gärung unterdrückt, sondern auch bewirkt, daß das Schäumen während des Schäumens im Vakuum unterbleibt und daß vor allem ganz unerwarteter Weise das Produkt als hervorragender Klebstoff gewonnen wird, dem Wasser nicht schadet, sondern auch bei langer Lagerung durchaus homogen bleibt und, ohne irgendwie nachzugären oder zu verderben, nur langsam austrocknet und sich beliebig lange hält. Das gleiche günstige Resultat ergab sich auch bei Anwendung anderer Stoffe, die die Gärung unterbrechen, z. B. Bisulfit, Phenol, Borsäure, Superoxyde u. a. K.

Schweizer Patent Nr. 112 21/1912. Samuel Cleland Davidson in Belfast (Irland). Verfahren zur Entwässerung oder Ausgeleitung des Kautschuks aus dem ... Latex. Der mit einer Säure oder mit ... Koagulans ausgefällte Kautschuk wird mit einer neutralisierenden Lösung (enthaltend ein lösliches Alkalisalz oder Sulfat, die geeignet sind, mit der eventuell vorhandenen Säure neutralisierenden Schwefel zu geben), behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 445 336. Louis Destloppe. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Das Holz wird zuerst und nach mit Lösungen von Alkalisilikat von verschiedenen Konzentrationen behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 444 751. Sebastian Endrödi in Ungarn. Verfahren zum Konservieren und Konsolidieren von Holzgegenständen. Der Holzgegenstand wird gut getrocknet, in geschmolzenes Paraffin, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, die 100° C jedoch schmilzt, eingetaucht, darin gekocht und dann das Paraffin erkalten gelassen. Dann erwärmt man die Gegenstände bis zum Erweichen des Paraffins, nachdem man sie in eine Paraffinlösung (flüssige) eingetaucht hat. K.

Französisches Patent Nr. 444 621. John Lowman. Apparat zum Imprägnieren oder Behandeln von Holzgegenständen. Der Apparat besteht aus einer festen Heizkammer, in die durch eine Tür eine Drehtrommel auf einem beweglichen Gestell eingeführt werden kann. Ferner sind Vorrichtungen vorgesehen, um diese Trommel während des Erhitzens und Abkühlens drehen zu können. K.

Französisches Patent Nr. 444 681. Jonquière des Kantons Victor Doerle. Verfahren zur Konservierung von ungegerbten Geweben und vegetabilischen Zellen. Man behandelt das Material mit flüssiger Kohle, der man Kupfer, Zinn, Phosphor, Zink, Aluminium, Mangan, Thymol, Bor und Kampfer oder dessen Salze oder Derivate oder Alaune zusetzt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 264 530 vom 15. Januar 1911. Pneumatische Gesellschaft m. b. H. in Hannover. Kitt bei Radfahrreifen. Die im flüssigen beim Kautschuk ähnlich dichtende Dichtungsmasse, die zum selbsttätigen Ausbessern von Verletzungen des Laufreifens von Fahrrädern, Kraftfahrzeugen u. dgl. verwendet werden soll, wird in folgender Weise hergestellt. Einer wässerigen Lösung von ... fein verteiltem, ... zu einem bis ... Gummi arabicum wird eine Menge von weißem Dextrin zugesetzt. Hierauf läßt man ... lange stehen, bis eine vollständige Lösung erfolgt ist. Zu letzterer fügt man unter ständigem Rühren ganz allmählich Antiterpentinöl und ... auf Chlormagnesium zu gleichen Teilen zu. Schließlich vermischt man das Ganze mit Talkum. Statt Chlormagnesium können auch andere hygroskopische Chloride und statt Talkum andere Stoffe als Zusätze Verwendung finden. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Amerikanisches Patent Nr. 1 048 412. Wilson ... in Columbus (Ohio). Hitzebeständige und ... Gewebe. Man erhält einen Gewebe eine gemahlenen Glimmer und pulverisierten Asbest enthaltende Kernschichtung ein. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 264 123 vom 16. 1. 1912. Dr. Iwan Ostromislensky und Gesellschaft für Fabrikation und Verkauf von Gummiwaren „Bogatyr“ in Moskau. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Substanzen. Es wurde festgestellt, daß bei der Behandlung von Lösungen des Vinylbromids oder Vinylchlorids mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol oder anderen Metallen oder Metallmischungen, z. B. Zink mit Kupfer überzogenen Zinkstaub, Aluminiumamalgam, Natrium u. dgl. ein auf den ersten Blick dem homologen Kautschuk natürlichen Kautschuk identischer Stoff entsteht. Bei der Behandlung der polymerisierten Vinylbromide oder -chloride mit aromatischen Aminen, alkoholischem oder wässerigem Aetzkali, oder Erhitzen in einer Flüssigkeit, wie Naphthalin, Nitrobenzol oder dgl., erfolgt Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren. Es bildet sich ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $(CH_2)_n$ der sich bei 180 bis 200° schwarz färbt, er ist harzartig, elastisch und läßt sich sehr leicht aufsaugen. Das Brom in den entbildeten Parakautschuke oder das Brom in den nach Harries hergestellten Kautschukes ... erhält sich in analoger Weise. Beispiel: Man löst 6 g polymerisiertes Vinylbromid in 25 ccm Chlorbenzol. Zu der Lösung gibt man unter Rühren 16 bis 20 ccm reinen Alkohol bis zum Auftreten der Trübung und dann die Mischung mit 1 g Zinkstaub (Theorie 3 g) im Oelbade 2 bis 3 Stunden. Das Erhitzen wird eingestellt, wenn man kleine Menge der bis dahin Mischung bei Zusatz von Alkohol nur eine ganz geringe Menge eines weißlichen Niederschlages absetzt. Die Reaktion verläuft fast quantitativ. Es bilden sich nur spurenweise harzige Beimischungen. Der Butadienkautschuk wird in Form eines fortlaufenden sehr feinen Bandes erhalten. Die Analyse entspricht der Formel $(C_4H_6)_n$. Die Verbindung vereinigt sich mit Brom; gibt das Nitrosit und läßt sich aufkochen. Zur Gewinnung eines chemisch reinen Stoffes verwendet man vorteilhaft eine unterhalb der Theorie liegende Menge von Zink. Bleibt am Ende der Reaktion der kautschukähnliche Stoff in Lösung, so wird das Gemisch vom Zinkstaub abfiltriert, dann destilliert man das Lösungsmittel mittels Wasserdampf ganz ab (es dann die 120 bis 150° überhitzter Dampf Anwendung finden). Die tiefliche Modifikation des kautschukähnlichen Stoffes bleibt in diesem Falle im Destillierapparat in Form einer zähen, elastischen farblosen, etwas durchsichtigen Masse zurück. K.

D. R.-P. Nr. 264 709 vom 2. III. 1912. John Bissel Campbell in London. Verfahren zur Herstellung einer auf Kautschuk basierenden Dichtungsmasse ... u. dgl. verwendbaren plastischen Masse. Gemäß der Erfindung wird Sorgum mit oder ohne Zusatz von anderen Pflanzenstoffen mit Ammoniak gekocht und unter Zusatz von Oel als Bindemittel in der

ähnlicher Weise verarbeitet. Bei der Herstellung von künstlichem Gummi wird noch eine verdünnte Behandlung [illegible] und das Ganze in den Zustand übergeschüttelt. Bei der Herstellung von künstlichem Leder werden zu dem wie oben behandelten Seegras und dem Bindemittel [illegible] Stoffe und gepulvertes Füllmaterial zugefügt und das Ganze in dickem Zustand auf [illegible] gebracht. Man kann auch Öl und dergleichen Füllmittel oder [illegible] hinzufügen. Das Bindematerial wird nach vorliegender Erfindung dadurch erhalten, daß man zu dem mit Ammoniak zu behandelnden Seegras ein gepulvertes Bindematerial hinzufügt, das Ganze in heißem Zustande behandelt und durch Walzen preßt. Zur Herstellung von künstlichem Gummi wird das Verfahren auf folgende Weise ausgeführt: 224 kg Seegras werden gewaschen und zerquetscht und in [illegible] Behältern mit 4,46 l Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,880 ungefähr 14 Stunden gekocht. Die Masse wird darauf durch Hitze und Auswaschen getrocknet und dabei 4,56 l Öl, wie [illegible] oder Terpentin hinzugefügt. Darauf wird ein Vulkanisiermittel, wie Schwefel, hinzugefügt und schließlich das Ganze mit 50 Prozent eines Kautschuks (an das Gewicht des Seegrases bezogen), wie Pontianak-Gummi, Guttapercha oder dergleichen gemischt. Pontianakgummi wird zweckmäßig in Methylalkohol oder Naphtha aufgelöst, so daß eine dicke Lösung bildet, die in die erwärmte Masse gegeben wird. Das Ganze wird dann eine Stunde erhitzt und in einem Vakuum[illegible] oder durch Pressen getrocknet. Vor dem Trocknen kann ein Konservierungsmittel, wie Holz- oder Rindenextrakt mit oder ohne Gerbsäure zugefügt werden, und zwar etwa zum Betrage von 0,05 pCt. des Gewichts des Seegrases. Ein wertvolles Produkt kann auch dadurch erhalten werden, daß man die Galle, die sich durch das Kochen des Seegrases mit Ammoniak bildet, mit einem andern oder vegetabilen Öl vermengt. Das Produkt kann als Füllstoff bei einem Zusatz zu Gummi oder Gummiwaren benutzt werden, es kann auch für [illegible] Zwecke benutzt werden, zu denen gegenwärtig Gummi benutzt wird, indem man es mit Bindemitteln wie Pontianakgummi, mischt und dann vulkanisiert. K.

D. R.-P. Nr. 263627 vom 10. XII. 1911. Farmacevtisk [illegible] in Vallensbæk [illegible] und Kamal [illegible] in Lyon. Verfahren zur Herstellung einer für die Verarbeitung auf plastische Massen besonders geeigneten Kaseins. Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung plastischer Kaseine, das verwendet auf Stoffen verarbeitet werden kann, die so plastisch wie Zelluloid sind, oder daß man auch langfädige verarbeiten kann, die wie Seide spinnbar sind. Bekanntlich eignen sich die gewöhnlichen Kaseinarten aus schlecht zur Herstellung verschiedenartiger Gegenstände, da sie leicht unregelmäßig ausfallen, je nachdem sie aus saurer oder süßer Milch gewonnen sind. Das Verfahren der Erfindung besteht nun darin, als Koagulationsmittel überschüssiges Lab [illegible] zu lassen oder ihre Entwicklung durch chemische Hilfsmittel zu erleichtern und die Formen [illegible] zu in einem geeigneten Mittel zu begünstigen. Hierauf wird das Kasein in der ersten Weise mittels Azeton im Autoklaven oder in sonst geeigneter Art weiterbehandelt. Zur Ausbildung der Erfindung kann man z. B. wie folgt im großen Maßstab vorgehen: In einem Gefäß werden ungefähr 250 l abgerahmte Milch auf 35° C erwärmt und alsdann 300 ccm Lab zugegeben. Sobald die Koagulation beginnt, erhöht man die Temperatur schnell auf 75°. Das Kasein, das [illegible] Struktur angenommen hat, verbleibt eben in dem Gefäß. In diesem Zustande darf man beim Kasein, das schon das Aussehen der Bindemasse hat, mittels eines Messers [illegible], bis der Fermentationsgrad erreicht ist, der je nach der Verwendung, der das Material zugeführt werden soll, erwünscht ist. Nunmehr wird das Kasein auf Hürden gebracht und dieser Masse der eine Temperatur von 15° aufweist, ungefähr 12 Stunden belassen. Man kann jetzt in der gesamten Masse eine Entwicklung von Fettsäurebakterien (Mycoderma aceti) feststellen, die Gewähr bietet, um die Behandlung des Materials mit Azeton erfolgen zu lassen. K.

D. R.-P. Nr. 263[illegible] vom 31. I. 1913. Dr. Otto Röhm in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung eines dem Kautschuk ähnlichen Körpers mit den Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. Es wurde gefunden, daß man nach dem Verfahren hierin zu einer elastischen Masse der gefällten Acrylsäureester durch die bekannten Methoden der Vulkanisierung in einen ähnlich verwertbaren Kautschukersatz überführen kann. Dieser Erfolg war bei der schon von der Verschiedenheit der Acrylsäureester einerseits und des Isoprens andrerseits nicht vorauszusehen. Gegenüber dem Verfahren der Kautschukgewinnung aus Isopren usw. hat das vorliegende Verfahren den Vorzug größerer Billigkeit. Denn das Ausgangsprodukt des Isoprens ist das teure Terpentinöl, beim Acrylsäureester dagegen das weit billigere Glyzerin oder Milchsäure und ähnliche Verbindungen. Die durch Vulkanisation der Acrylsäureester hergestellte Masse hat die gleichen Verwendungsmöglichkeiten wie der aus natürlichem Kautschuk erhaltene. K.

D. R.-P. Nr. 263[illegible] vom 6. V. 1911. Celluloid Company in New York. Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Produktes, welches als Ersatz für Nitrozelluloseverbindungen, wie Zelluloid u. dgl. verwendet werden kann. Die Masse weist große Härte und Festigkeit auf und besitzt die Eigenschaften dauernd. Das Verfahren besteht darin, daß der Acetylzellulose ein Körper zugesetzt wird, welcher jede Neigung zur Zersetzung aufhält und dadurch eine Verschlechterung verhindert. Es hat sich nämlich gezeigt, daß man durch Zusatz von Harnstoff zu einer Acetylzellulosemischung oder [illegible] Stoffe erhalten kann, welche ihre Härte und Festigkeit unbegrenzt lange Zeit bewahren und keinerlei Brandgeruch aufweisen. Die Menge des zugesetzten Harnstoffes beträgt 1—8 Teile auf 100 Teile Acetylzellulose je der verwendeten Art der Lösungsmittel oder Menge. Indessen können diese Mengenverhältnisse bis zu einem gewissen Grade modifiziert werden; es hängt dies von der Art der Acetylzellulose ab. Ein beispielsweise aus Acetylzellulose, Triphenylphosphat und Harnstoff hergestelltes Produkt ist nicht entflammbar, transparent und besitzt einen hohen Grad von Härte und Elastizität, welche infolge der Gegenwart von Harnstoff dauernd erhalten bleibt. Das nach der Erfindung hergestellte Produkt kann vorzugsweise zur Herstellung von festen Ueberzügen benutzt werden, obgleich es auch vorteilhaft für andere Zwecke verwendbar ist. K.

D. R.-P. Nr. 263[illegible] vom 27. VIII. 1912. Dr. Gustav Bernstein in Wilm. [illegible]. Verfahren zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kautschuk u. dgl. Die zu vulkanisierenden mit Schwefel, Sulfide oder sonstige Vulkanisierungsmittel enthaltenden Gegenstände werden den photochemischen Strahlen einer entsprechenden Lichtquelle ausgesetzt. Diese Vulkanisierung kann durch die Anwendung der beiden anderen bekannten Faktoren, nämlich der Wärme und des Druckes, beschleunigt werden. Es erübrigt sich hierbei aber hohe Temperaturen anzuwenden, als allein wenn man ausgehend den Kautschuk vulkanisieren würden. Vielmehr genügt eine Temperatur 10—60°. Die Temperaturen schwanken je nach der Beschaffenheit des verwendeten Gummis, d. h. nach dem Grade der Polymerisation. So ist beispielsweise für den Maßigummi eine Temperatur von etwa 40° C, für den reinen Para- und Hevea-[illegible] eine Temperatur von annähernd oder weniger als 50° C. genügt; auch auf für die afrikanischen Gummis, wie beispielsweise Kamerun- oder Mozambiquegummi eine Temperatur von annähernd 65° C. genügt. — Man zur Durchführung des Verfahrens kann die Vulkanisationsbehälter beim beliebiger Bauart sein. Es ist lediglich mit einer oder mehreren photochemischen Strahlen ausgestattet Lichtquellen, wie Quecksilberdampflampen (Quarzlampen), Uviollampen u. dgl. auszustatten. Falls erforderlich, kann der Vulkanisationsbehälter auch mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht werden, um den Druck in dem Behälter regeln zu können.

Der Erfinder hat Quecksilberdampflampen, nach Westinghouse-Cooper u. a. von 3—4 Amp. 110—220 Volt benutzt. Zahl, Anordnung und Art der zu verwendenden Lampen hängt hauptsächlich von der Größe der zu behandelnden Fläche und vom verfügbaren Strom ab. Die Dauer der Vulkanisierung ist verschieden, je nach dem zu behandelnden Gummi insbesondere nach dessen Polymerisation, nach der Entfernung zwischen Lichtquelle und Gegenstand und nach der Intensität der Lichtquelle. Die bei den genannten Faktoren müssen vorher durch Versuche verschiedener Dauer und bei verschiedenen Entfernungen bestimmt werden. Vorteilhaft ist es dabei, die Entfernung zwischen Gegenstand und Licht zu verändern zu können. Bei einem Erfinder ausgeführten Versuchen wurde eine Heraeuslampe von 3,5 Amp. und 110 Volt mit einem etwa 8 cm langen Brennerrohre benutzt. Die Entfernung zwischen Brenner und Kautschukblatt schwankte je nach der Mischung der Blätter zwischen 14 und 20 cm. Bei der Ausführung wurde die Vulkanisation gleichmäßig. Verwendet wurde ein Heveagummi in Mischung mit 8 pCt. Schwefel. Die Mischung wurde in Benzin gelöst und eine 5prozentige Lösung der Mischung wurde zwecks Gewinnung eines möglichst feinen Schleiers auf eine der beschriebenen Quarzplatten aufgebracht. Die so dargestellte Platte wurde auf 15 cm Entfernung 5 Minuten lang der Einwirkung der violetten und ultravioletten Strahlen ausgesetzt, und zwar sowohl von der einen wie von der anderen Seite. Nach Ablauf dieser Zeit betrug der Gehalt des Kautschuks an gebundenem Schwefel 7,30 pCt.

D. R.-P. Nr. 263[illegible] vom 21. V. 1912. C. A. Rundlinger & Söhne in Mannheim-Waldhof. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Verwendung von hochsiedenden Destillaten der vegetabilischen und animalischen Fette, Öle und Wachse der Harze und deren Destillationsprodukte der Erd- und Montanwachse als Zusatzmittel zu Kautschuk. Es wurde gefunden, daß sich durch Zusatz der genannten Stoffe ein Teil des teuren Kautschuks in wirksamer Weise ersetzen läßt. Man kann entweder die einzelnen Chlorierungsprodukte oder auch Mischungen derselben zu Kautschuk zusetzen, und hochchlorierten Leinöl allein oder als Gemisch von hochchlorierten Leinöl und hochchloriertem Paraffin. Zu den Mischungen können auch noch die üblichen Füllstoffe zugesetzt werden. Die Massen lassen sich trotz ihres beträchtlichen Chlorgehaltes gut vulkanisieren und erhalten sich danach durch schöne Farbe und große Weichheit aus. Der Zusatz hochchlorierter Produkte zu Kautschuk erfolgt in der üblichen Weise. Man verfährt z. B. folgendermaßen: Parakautschuk wird im Verhältnis von 4 : 1 mit gepulvertem Chloröl auf einem Walzenstuhl durchgearbeitet. Die Mischung wird alsdann mit 20 Prozent Schwefel versetzt, nochmals durchgearbeitet und darauf bei etwa 150° vulkanisiert. Die erhaltene Kautschukmasse zeichnet sich durch hohe Festigkeit aus. K.

D. R.-P. Nr. 263[illegible] vom 28. IX. 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Lösungsmittel aus Harzen. Zum Auflösen von Harzen sollen zyklische Ketone (z. B. Cyclohexanon) dienen. K.

D. R.-P. Nr. 263351 vom 11. X. 1912. [illegible] in Switzerland. [illegible] Die Längseinlage besteht aus [illegible] Isoliermaterial [illegible] Magnesium [illegible]. Dadurch wird die [illegible] unterbrochen und verlängert. Die Magnesiumeinlage [illegible] beim Gebrauch der Stange mit. K.

Britisches Patent Nr. 12392/1912. Howard [illegible] Manley in Kansas (City). Kaltwasserkitt. Man mischt Gelatine (40 pCt.), Glyzerin (40 pCt.), Feuerbalsam (3 pCt.), Korkmehl (5 pCt.) und Kaliumbichromat (12 pCt.) und bringt das Gemisch in Rollen ein. K.

Britisches Patent Nr. 25912/1912. Willem Karel Kaars in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe. Vegetabilisches oder animalisches Oel [illegible] wird mit Halogen bei gewöhnlicher oder bei mäßig erhöhter Temperatur behandelt, der gebildete Halogenwasserstoff eventuell ausgetrieben und das erhaltene Produkt mit Schwefel erhitzt und schließlich gewalzt. K.

Französisches Patent Nr. 453118. Gasner Marius [illegible] [illegible]. Man mischt Holz- oder Kohlenstücke mit Gummi- oder Kautschuklösung und schwefelt und vulkanisiert die Masse. K.

Französisches Patent Nr. 458905. Gummi (Foreign) Limited. Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe. Man mischt gelatinöse (Leim) und hygroskopische (Glyzerin) Stoffe mit einem Metallsalz und Kohlehydraten (Dextrin, Zucker, Stärke) und Kaliumbichromat. K.

Französisches Patent Nr. 458748. Alphonse Bluzy. Verfahren zum Einfärben von Horn. Dem gefärbten Horn wird Schwefel (Schwefelalkali) einverleibt und dann wird angefeuchtetes Wasser darauf einwirken gelassen. K.

Französisches Patent Nr. 458711. Aldous Oatkus [illegible]. Elastische Masse. Man mischt zerkleinerten vulkanisierten Gummi mit Cattigpercha, Harz, Fett-, Paraffin und analogen Stoffen. K.

Französisches Patent Nr. 453391. Louis Callarhow [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmassen. Man mischt Zellulosenitrat oder andere (natürliche) Zellulosederivate mit viel Harz und Kautschuk oder analogen Substanzen (Guttapercha, Balata, Metha- synthetischer Kautschuk u. dgl.) nach mit Schwefel (falls man nicht Zellulosenitrat genommen hat), wendet das Gemisch durch Pressen und eventuell Druck gleichzeitig an, wäscht den Alkohol oder die [illegible] aus und zerteilt dann [illegible] eventuell noch mehr Kautschuk, Balata u. dgl. ein. K.

Französisches Patent Nr. 1[illegible] (2. Zusatz zum deutschen Nr. 17167). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Herstellung eines kautschukartigen Stoffes. Man erhitzt Erythren oder seine Homologen oder Analogen oder ein Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe in Gegenwart fremder [illegible] (Eiweiß-, Stärke- oder Gelatinelösung). K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59[illegible]. [illegible] Charles [illegible] in Lyon. Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Leders. Es wird auf ein Gewebe [illegible] nach dem Appretieren [illegible] in die Walze aufgetragen, daß dasselbe das Gewebe zur Hälfte durchdringt, worauf das Gewebe mit einem [illegible] oder tierischen [illegible] in üblicher Weise unter Anwendung von Bindemitteln zusammengeklebt wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59178. Dr. phil. Hans Loeb in Wien. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels aus Holzmehl, Sägespänen oder dergl. Das Holzmehl, die Sägespäne oder dgl. werden zwecks Extrahierung der harzigen oder gummiartigen Bestandteile mit alkalischen Lösungen behandelt und aus diesen die ausgelösten harzigen oder gummiartigen Bestandteile mittels anorganischer Säuren abgeschieden, hierauf die abgeschiedenen Bestandteile in einem geeigneten Mittel gelöst oder emulgiert und in dieser Form mit dem extrahierten Holzmehl, den Sägespänen oder dgl. wieder vermischt, worauf aus dieser Mischung die Lösungs- oder Emulgierungsmittel abgetrieben werden, wobei auf die harzigen oder gummiartigen Bestandteile an den Holzfasern als Bindemittel für dieselben ablagern. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59[illegible]. Rudolf [illegible] in Wien. Verfahren zur Erhöhung der Biegsamkeit von Holz. Durch Walzen des Holzes zwischen einer elastischen und einer starren Scheibe wird durch das Hervortreten der [illegible] eine wellenförmige Oberfläche erzielt, worauf [illegible] die durch das Walzen [illegible] Spannung [illegible] aufweist, daß man beide Seiten [illegible] gewalzten Seiten abhobelt und aufrechtet, wobei zum Schluß der endgültigen Wellenform ein [illegible] aufgebracht wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. [illegible]. Dr. Gustav [illegible] in Ferrol [illegible]. Verfahren zur Herstellung von formbaren Massen aus Acetylcellulosen. Acetylcellulosen oder Gemische derselben mit anderen Zellulosederivaten werden in Gegenwart von [illegible] Trichloräthylen und Tetra- oder Pentachloräthylen behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59381. Chamottewerke Gebrüder [illegible] Industrie Otto Tempel [illegible] in [illegible]. Verfahren zur Herstellung einer Masse zum Verschließen von Kokosnuß-, Ölfässern oder dergl. Man mischt Holzstoff, Kalziumkarbonat, Glimmer, Burgunderpech, Tragant, Chlorkalzium und Chlormagnesium. Diese Masse wird auf vorher mit einem Schwamm u. dgl. gereinigte Gegenstände aufgebracht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59432. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes. Das durch Autopolymerisation beim Stehenlassen von $\beta\gamma$-Dimethylerythren sich bildende Produkt wird mit alkalischen Mitteln (Ammoniak, Anilin, Dimethylamin, Diäthylamin, Natronlauge) behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 59580. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Reinigung und Verbesserung der durch Polymerisation von Erythren und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen. [illegible] Diese Substanzen werden mit alkalischen Mitteln (Alkali oder Erdalkalimetalle) behandelt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59709. Ergana von Vargyas in [illegible]. Kautschukersatz für Gummi. Das Mittel besteht aus einer [illegible] Mischung von Korkmehl, Kohlgummi und einem Bindemittel (Zinkoxyd, Zement). K.

Schweizerisches Patent Nr. 598[illegible] (Zusatz z. Patent Nr. 57981). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes. Das Butadien wird im gasförmigen Zustande der Einwirkung von Alkali- oder Erdalkalimetallen ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59[illegible] (Zusatz z. Patent Nr. 57981). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk nahestehenden Produktes. Der Dampf von Isopren wird der Einwirkung eines Alkali- oder Erdalkalimetalles ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59109. La Soie Artificielle Société Anonyme Française in Paris. Vorrichtung zum Einführen und Abziehen von Gegenständen oder Stoffen, [illegible] zwischen den beiden Operationen nicht [illegible] werden. Die Vorrichtung besteht aus einem Tauchgefäß, das in [illegible] gefüllt ist und einem Kolben, der den Ueberschuß des Imprägniermittels abpreßt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60126. Karl Sudenau in [illegible] Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung einer dehnbaren Tampon-plastischen Masse. Man verwendet als Grundsubstanz gemahlene Naphthalinrückstände und preßt diese nach dem Erhitzen mit Füllstoffen und eventuell [illegible] Ofen. [illegible] Die Naphthalinrückstände werden vor der Verarbeitung zweckmäßig von ihrem [illegible] befreit. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59[illegible]. Joseph Rieder in Ga[illegible] (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Kitten. Zelluloidartige Platten aus [illegible] Säureestern organischer Säuren (Acetylcellulose) vom Erweichungspunkt über 50° C und unterhalb 100° C werden über den Erweichungspunkt hinaus erhitzt und dann gegen den abzuformenden Gegenstand gepreßt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1[illegible]575. Dr. Witt & Otto in Kala[illegible] (Mich.). Massen zum Zeichnen und Löschen. Man mischt Zucker, Oelkuchen, Stärkemehl, Vanillinersatz und Mehlbrei. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1[illegible]. William A. Lemmons in Jersey (New York). Verfahren zum Raffinieren von Kautschuk. Der Kautschuk wird mit einer Abkühlung und einem Holzdestillationsprodukt (scheinbar destilliert) behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061[illegible]. Julius Stockhausen in Krefeld. Verfahren zur Herstellung einer plastischen oder elastischen Masse. Man mischt Gelatine, Glyzerin und ein Kampferersatz [illegible] und behandelt die Masse dann mit Schwefel. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062[illegible]. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukmassen. Man bringt ein Gemisch von verflüssigten Erythren-Kohlenwasserstoffen zum Polymerisieren. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062[illegible]. Fritz Hofmann, Carl Coutelle und Konrad Delbrück in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmassen. Man [illegible] ein [illegible] und [illegible], das Erythren und eventuell ein Polymethylderivat des Erythrens enthält, der Polymerisation. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062[illegible]. Fritz Hofmann und Carl Coutelle in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmassen. Man polymerisiert ein Gemisch von Erythrenkohlenwasserstoffen, das Isopren enthält, unter Erhitzen, bis ein [illegible] Produkt entsteht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061[illegible]. Lambertus [illegible] in [illegible] (Java). Füllmittel für Kautschuk. Das Füllmittel besteht aus den feinverteilten unlöslichen Bestandteilen von Seetang (Fischleimpulver). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061[illegible]. Henry Stanley Arden Holt in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines kautschukähnlichen Materials. Man erhitzt einen Kohlenwasserstoff (Isopren) der homologen Reihe, deren unterster Glied Erythren ist, in Gegenwart von Schwefel. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarifauskünfte und Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 9. Zollbehandlung von Lärchenterpentin. In letzter Zeit ist aus Frankreich ein als rohes Terpentinharz ohne Öl bezeichnete Ware zur Einfuhr gelangt, die nach dem Ergebnis wiederholter chemischer Untersuchungen als rohes natürliches Terpentinharz der Tarifnummer 9 zuzuweisen war. Die Nachuntersuchung einer Probe durch die Kaiserl. Technische Prüfungsstelle hat die Richtigkeit der Zollbehandlung bestätigt. Es darf ferner auf Mitteilung von seiten der ungarischen Seite angenommen werden, daß die in den österreichischen Alpenländern, insbesondere in der Umgebung von Bozen gewonnene Lärchenterpentin, auch Venezianischer Terpentin genannt, ohne Verfälschung nach Deutschland ausgeführt wird und daß die oben die Zollbehandlung von Dicktterpentin ausgesprochene Voraussetzung, daß die als Dickterpentin eingehenden Waren regelmäßig aus Rückständen von der Terpentinölgewinnung stammen, derart [illegible] als aus dem Bozener Kammerbezirk ausgeführte Terpentin- oder Lärchenharz anderer Gründe nicht zutrifft, als in diesem Bezirk Erzeugungsstätten für Terpentinöl überhaupt nicht vorhanden sind. Daß neuerdings anscheinend wieder vielfach französischer Terpentin in erhitztem Zustand eingeht, scheint nach den bisherigen Feststellungen lediglich eine Folge davon zu sein, daß die Zollbehörden dem ausgehenden Terpentin in erhöhtem Maße ihre Aufmerksamkeit zuwenden. Es liegt aber die Vermutung nahe, daß man durch Abstand von der chemischen Untersuchung Abstand genommen [illegible], daß neuerdings wieder der Versuch gemacht wird, handelsübliche Erzeugnisse unter der Bezeichnung als echte Terpentine nach der Tarifnummer 9 durchzuführen. Unter diesen Umständen empfiehlt es sich, bei der Einfuhr von Dickterpentin, mit Ausnahme der aus den österreichischen Alpenländern stammenden Erzeugnisse, nach wie die Folge darum Beobachten, daß die Ware auf einen etwaigen Harzgehalt chemisch untersucht wird. Bei der Einfuhr von Lärchenterpentin (Venezianischen Terpentin) wird dagegen von der chemischen Untersuchung insoweit abgesehen werden können, wenn ein Vergleich der Waren mit der dem Zoll [illegible] die Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle zur Verfügung gestellten Probe einen wesentlichen Unterschied keinen Venezianischen Terpentins Anlaß zu Bedenken nicht gibt und durch Beibringung eines Ursprungszeugnisses der Nachweis erbracht wird, daß die Ware tatsächlich aus den österreichischen Alpenländern stammt. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung ersucht, die Zollstellen ihrer Verwaltungsgebiete hiernach mit Anweisung zu versehen. J. B.

Technische Notizen.

Aus dem Gebiete der Kunststoffe. (Vortrag, gehalten auf der 85. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte am 23. 9. 1913 in Wien) von Dr. Gustav Bonwitt, Berlin. Aus dem großen Gebiete der Kunststoffe greife ich das Gebiet der Zelluloidindustrie heraus, um Ihnen hier einiges, soweit es die kurz bemessene Zeit gestattet, über die bisherige Nomenklatur und im engsten Zusammenhange hiermit über Wesen und Eigenschaften der verschiedenen Vertreter dieser Körperklasse mitzuteilen. Ihr Entstehen greift zurück auf das Jahr 1863. In den letzten Jahrzehnten ist diese Industrie zu einem gewaltigen Faktor unseres wirtschaftlichen Lebens geworden; betrug doch ihr Umsatz allein im Jahre 1906 80 Millionen Mark. Ich habe nicht die Absicht, Sie mit weiteren Zahlen, die mir wirklich zur Verfügung stehen, zu belasten. Die genannte Zahl allein genügt, das Interesse zu rechtfertigen, sich mit diesem Kunstprodukte in dem angedeuteten Sinne zu beschäftigen. Es ist klar, daß ein solcher Erfolg, wie ihn das Zelluloid aufzuweisen hat, bei der Schaffung neuer Bedürfnisse neue Gedanken wachrufen muß, Wege aufsuchen, um Neues an seiner Stelle zu erzeugen. Das ist ja das gute an der deutschen Industrie wie überhaupt auf dem technischen Gebiete, daß Gutes Gutes nach sich zieht.

Unter Zelluloidindustrie verstehen wir die Fabrikation von Massen, die als Horn-, Elfenbein-, Bernstein-, Schildpatt-Ersatz u. dgl. mehr Verwendung finden und die uns Films etc. liefern, wie überhaupt eine Summe von Körpern, die den verschiedensten Verwendungszwecken dienen sollen. In wissenschaftlicher als auch technischer Hinsicht hier eine scharfe Trennung der einzelnen Gruppen zu erzielen, ist außerordentlich schwierig. Immerhin ist es aber wünschenswert, an verschiedenen einheitlichen Gesichtspunkt in diesen Chaos hineinzutragen, da man im Laufe der Jahre, schon in der Entwicklungsperiode, bei den Hoffnungen, die man an diese Erfindungen knüpfte, nicht an die Verhältnisse denken konnte, wie wir es heute zurückschauend wenigstens in gewissem Grenzen zu tun vermögen. Es haben sich die Begriffe eingebürgert, die bei eingehender Prüfung heute keine Berechtigung mehr haben. Der Name dieser Industrie „Zelluloid" gibt uns den Weg, das Zelluloid ist den Ausgangspunkt unserer Betrachtung zu wählen. Wir müssen uns deshalb erst einmal klar machen, was ist Zelluloid und wodurch charakterisiert es sich. In dem Zelluloid sehen wir die innige homogene Mischung von Nitrozellulose mit Kampfer. Die spröde Nitrozellulose verliert in dieser innigen Mischung ihren Charakter; aus den beiden Gemisch ist ein neues Produkt entstanden, das sich dadurch kennzeichnet, daß es bei gewöhnlicher Temperatur hornartig fest und dennoch im hohen Grade elastisch, bei erhöhter Temperatur plastisch und formbar ist, um bei gewöhnlicher Temperatur wieder die alte Härte anzunehmen und daß man diesen Vorgang beliebig häufig wiederholen kann. In dieser Wiederholungsmöglichkeit der plastischen Wirkenden Fähigkeiten müssen wir die Charakteristik dieses Gemisches erblicken. Die Bestandteile des Zelluloids bilden als Ganzes, sie verlieren von den einzelnen Komponenten, nach deren wissenschaftlichen Bewertung, nichts resp. wenig, so daß keine wesentliche Änderung in der Zusammensetzung eintritt und wirklich die einmal erhaltenen Eigenschaften verbleiben. Die rein wissenschaftliche Frage, ob der Kampfer chemisch an Nitrozellulose gebunden ist, oder ob wir beide Körper in gewissem Sinne als eine starre Lösung anzusehen haben, möge außer Acht gelassen werden. Daß der Kampfer Einfluß ausübt, ist durch den Versuch sicher; auch müssen wir zum mindesten ein Lösungsvermögen des Kampfers für die Nitrozellulose annehmen.

Zelluloid ist nicht das erste Produkt, welches durch Versuche erhalten wurde, um aus Nitrozellulose eine in vorliegender Richtung verwendbare Masse herzustellen; der Wert der Nitrozellulose war in dieser Richtung lange vorher erkannt. Wir erinnern uns, daß Spill und Kanders die so geformten Gebilde, sprich Nitrozellulose, den Kollodium, durch Rizinusölzusätze zu einer geschmeidigen Masse zu machen versuchten. Später wurden dann auch Zusätze, die sich im Laufe des Verfahrens zum Teil verflüchtigen, wie Amylalkohol gewählt, um weichere Gebilde zu erhalten, wie auch die Verwendung hochsiedender Lösungsmittel für Nitrozellulose zu geschmeidigen, wobei durch Verdunsten eines Teiles des Lösungsmittels, die zurückgehaltenen Reste als Weichmachungsmittel wirkten, z. B. beim Amylacetat.

Die Begriffe, die in vorliegender Industrie in technischer, wissenschaftlicher oder patentrechtlicher Hinsicht in Frage kommen, haben sich mehr und mehr mehr oder weniger unter sporadischer Berücksichtigung der Zelluloids herausgebildet. Das Zelluloid ist selbstverständlich so digitiert worden, wo den Ersatzstoffen. Neben seinen guten Eigenschaften stellten sich auch für seine Verwendbarkeit Unannehmlichkeiten heraus, die es wünschenswert erscheinen ließen, sich nach Ersatz umzusehen. Der Kampfer war lange sehr teuer, andererseits war die ausgesprochene Eigenschaft der Nitrozellulose, die leichte Entzündlichkeit, nicht wesentlich behoben, sondern in gefährlichem Maße erhalten geblieben.

Wenn wir nun in dem Zelluloid einen oder beide Bestandteile ersetzen, so erhalten wir verschiedene Wege zur Darstellung neuer Produkte. Vergleichen wir sie mit den angestrebten Ziele, dem Zelluloid, so werden wir für unsere Erörterung vielleicht Wege finden, dieses ausgedehnte Gebiet in Klassen zu unterteilen, bei welcher Einteilung sich aber vor allem um klar werden dürfte, in wie auffälliger Weise sich falsche Anschauungen eingebürgert haben.

Als Ersatz der Nitrozellulose im Zelluloid kommen vor andere Zelluloseester in Frage, namentlich die von Cross & Bevan, Lederer, den Elberfelder Farbenfabriken u. a. dargestellten Acetylzellulosen. Ein greifbares Resultat haben sie allerdings für die meisten Zwecke bisher nicht ergeben. Der Kampfer ist kein Lösungsmittel für diese Produkte, führt mithin auch nicht zu Massen, welche die wesentlichen Eigenschaften des Zelluloids aufweisen. Auch ist bisher noch kein anderer Stoff bekannt geworden, welcher auf diese Ester so einwirkt, wie Kampfer auf Nitrozellulose. Erst Umwandlungsprodukte dieser Ester, die hydratisierten Ester, wie sie Miles angibt und die aus der Acetylzellulose erhalten werden, indem man z. B. zur primären Lösung Acetylzellulosenlösung etwas Wasser zufügt und einwirken läßt, geben mit Kampfer plastische Massen. Dergestalt dargestellte Körper können als die die sowohl einen Zelluloseester wie auch Kampfer enthalten, andererseits auch die wesentlichen Eigenschaften des Zelluloids aufweisen, als „zelluloidartige Körper" bezeichnen.

Auch den Kampfer hat man im Zelluloid durch andere Körper zu ersetzen versucht. Wir müssen jedoch hierbei im Auge behalten, daß vor Erfindung des Zelluloids durch die Brüder Hyatt bereits von anderer Seite Versuche unternommen worden, um geformte Nitrozellulosegebilde geschmeidig zu machen, indem man die Lösung von Nitrozellulose in niedrig siedenden Lösungsmitteln (Kollodium) Öle zusetzte oder diese Lösung mit hochsiedenden Lösungsmitteln herstellte. Die sonst spröde Nitrozellulose verlor durch die weichmachenden Zusätze bezw. durch die hochsiedenden Lösungsmittel, welche infolge ihres hohen Siedepunktes sich nicht vollkommen verdunsten, lediglich ihren spröden Charakter. Diese Stoffe hatten aber nicht die Wirkung auf Nitrozellulose, wie sie Kampfer auf diesen Ester ausübt, und wie sie sich im Zelluloid dokumentiert. Daher können wir solche weichmachenden Stoffe möglich als „Weichmachungsmittel" ansehen. Im Gegensatz zu dieser Auffassung wird aber heute jede beliebige Beimengung zur geformten Nitrozellulose oder zu einem anderen Zelluloseester als Kampferersatzmittel irrtümlich angesprochen.

Wir erwähnen auf diesen unzutreffenden Tatbestand mit einem klassischen Beispiel. Stellen wir uns geformte Nitro- bezw. Acetylzellulosen dadurch her, daß wir sie in Amylacetat bezw. Acetylentetrachlorid auflösen und das Lösungsmittel soweit wie möglich verdunsten lassen. Wegen ihres hohen Siedepunktes verbleiben sie jedoch in erheblicher Menge in dem erzeugten Gebilde und machen diese geschmeidiger

Im Gegensatz zum heutigen irrigen Meinung erhält man so beim Zelluloid bzw. Zellulosemaßen zelluloidartige Massen, weil ihr die Plastizität in der Wärme fehlt. Es entsteht vielmehr ein „weichgemachtes Kollodium" bzw. eine solche „kollodiumartige Masse".

Wir müssen streng unterscheiden, daß ein Kampferersatzmittel dem beigemengten Zelluloseester plastische Eigenschaften verleihen, daher müssen wir auch die Massen, welche nicht als Lösungsmittel, sondern als Zusatz zugegeben, und daher fast vollständig in der Masse verbleiben, die aber keine plastischen Eigenschaften verleihen, vielmehr sie lediglich weich und geschmeidig machen, ebenfalls nur als „Weichmachungsmittel" bezeichnen.

Und nur diejenigen Körper, welche Kampfer bei Nitrozellulose oder bei einem anderen Zelluloseester gleichartig (wie dieser) zu ersetzen vermögen, d. h. sie zu plastischen Massen überführen können, dürfen wir als „Kampferersatzmittel" und die Produkte selbst als „zelluloidartige Massen" bezeichnen.

Beim Suchen nach Ersatzprodukten des Zelluloids hat man noch sog. Massen dargestellt, die keinen Zelluloseester mehr enthalten, die aber in der einen oder anderen Richtung Zelluloid ersetzen können. Hierher gehört Galalith (ein durch Formaldehyd gehärtetes Kaseinprodukt), Bakelite (ein Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit Phenolen). Bedingt kommen die aus Gelatine hergestellten Massen, wie diejenigen aus Zellulose-Xanthat, z. B. Monit bzw. Viskoid in Frage. Diese Präparate haben z. T. auch Plastizität in der Wärme. Alle diese Produkte müssen wir als „Ersatzprodukte" des Zelluloids bzw. als „zelluloidähnliche Massen" bezeichnen, da sie nur äußerlich dem Zelluloid ähneln und es für gewisse Zwecke ersetzen können, aber keinen Zelluloseester als eine Komponente enthalten.

Überblicken wir nochmals kurz unsere Ausführungen, so glauben wir, daß die gegebene Einteilung in die Gruppen

Zelluloid < Zelluloidartig / Zelluloidähnlich (Zelluloidersatz) > Kollodium — Kollodiumartig

uns erst Bewußtsein gewonnen hat, daß wir scharf unterscheiden müssen zwischen Kampferersatzmitteln und Weichmachungsmitteln, ein Ausdruck, der übrigens bereits von mir in der Literatur, dem Rechnung entsprechend an anderer Stelle zum Ausdruck gelangte.

Durch diese beiden Körperklassen sind wir nämlich gezwungen, mehr wie bisher eine Unterscheidung zwischen den Körpern, die wir bisher als zelluloidartig bezeichnet haben, eintreten zu lassen. Wir müssen den größten Teil derselben als kollodiumartig ansprechen.

Alle Körper, welche in der Lage sind, für gewisse Zwecke Zelluloid in seiner Anwendbarkeit zu ersetzen, die aber keinen Zelluloseester enthalten, müssen wir als zelluloidähnlich bzw. Zelluloidersatzprodukte bezeichnen.

Das vorliegende Gebiet ist noch in stetiger Entwicklung begriffen. Wenn unsere heutigen Ausführungen durch eine schärfere Abgrenzung der Begriffe auf diesem Gebiete nur etwas zur Klarheit verschafft haben, so dürften unsere diesbezüglichen Erörterungen nicht unfruchtbar gewesen sein.

Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. Von Geh. Rat Prof. Dr. Karl Harries in Kiel. (Deutsche Patentanmeldung Kl. 39 b, H. 19166 vom 27. XI. 12, sowie Zusatzanmeldungen H. 60039 vom 28. XII. 12 und H. 61204 vom 20. I. 13.) Es ist bekannt, daß Kautschuk in Lösungsmitteln mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt, in eine weiße, feste Verbindung übergeht, der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}·2HCl$ (vergl. C. O. Weber, Ber. 33, 116 [1900]).

Noch nicht bekannt war bisher, daß es auch in gleicher Weise mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff ähnliche Hydrohalogenide liefert. Diese Hydrohalogenide geben nun, was nach den Angaben von Weber nicht vorauszusehen war, die Halogenwasserstoffsäure beim Erwärmen mit Basen, wie Alkalien, Ammoniak, Anilinen, Pyridin, Piperidin, Chinolin usw. mehr oder weniger vollständig wieder ab, wobei kautschukartige Produkte von guten Eigenschaften zurückgewonnen werden. Der Naturkautschuk verhält sich dabei dem auf synthetischem Wege erhaltenen ganz analog.

Bei Anwendung dieser Reaktion auf die Regenerierung von Kautschuk aus Kautschukabfällen, vulkanisierten und nicht vulkanisierten, werden die Abfälle erst ausgewählt, dann mit einem Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Petroleumfraktionen mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt, die organischen Bestandteile abgetrennt, und dann z. B. mit Salzsäuregas solange behandelt, bis sich das Hydrochlorid gebildet hat. Letzteres wird isoliert, z. B. mit Pyridin ausgekocht, und darauf mit Wasser gefällt. Das gewonnene Kautschuk ist zuerst meist ölig und klebrig, verbessert aber nach einigem Liegen durch fortschreitende Polymerisation seine Zähigkeit.

Beispiele: I. 10 kg ausgewählte, vulkanisierte Kautschukabfälle werden mit 100—200 kg Toluol oder Xylol unter Druck mehrere Stunden erhitzt, nachher läßt man sie stehen und gießt die über den ausgeschiedenen unorganischen Bestand eine dicke durchsichtige Lösung ab oder filtriert. In diese Lösung wird direkt Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der Chlorwasserstoffkautschuk kann auf verschiedene Weise vollkommen abgetrennt werden, entweder man filtriert ihn direkt ab, wenn er sich ausgeschieden hat, oder man fällt ihn durch Zusatz einer Mischung wie niedrigsiedende Petroleum oder Alkohol aus, oder man treibt das Lösungsmittel zum größten Teil im Vakuum ab und fällt mit Alkohol. Er wird, wenn nötig, ein- bis zweimal mit Alkoholäther gewaschen oder aus Chloroform umgefällt und dann direkt mit 50—100 kg Pyridin unter Rückfluß 12—50 Stunden, je nach der Provenienz der Kautschukhydrohalogene im Ölbade auf 110—150° erhitzt. Man kann auch niedrigere mit der Temperatur arbeiten, indessen dauert die Operation dann längere Zeit; geht man mit der Temperatur höher, so verringert man die Einwirkungsdauer, indessen leidet darunter die Beschaffenheit des Kautschuks.

Die dunkle Lösung wird dann in Wasser gegossen, wobei sich der regenerierte Kautschuk direkt abscheidet. Die Ausbeute ist bei reinem Kautschuk fast quantitativ. Aus der wässerigen Lösung läßt sich ohne Schwierigkeit das Pyridin wiedergewinnen.

II. Will man statt des Pyridins eine andere Base, z. B. Ammoniak anwenden, so kann man dieses entweder direkt oder unter Zusatz von Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel benutzen, um auf Zusatz im geschlossenen Gefäß arbeiten.

III. 10 kg ausgewählte Kautschukabfälle werden mit 100—200 kg Chloroform eine Anzahl Stunden gekocht, dann Salzsäuregas solange eingeleitet, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist. Das Hydrochlorid ist in Chloroform löslich. Dieses wird filtriert, ein Teil des Chloroforms abdestilliert und mit Alkohol ausgefällt. Die übrige Verarbeitung ist dieselbe wie in Beispiel I und 2.

IV. 10 Teile Kautschukhydrohalogenid werden möglichst zerkleinert, in 100 Teilen geschmolzenem Ätzkali, das auf eine Temperatur von ca. 180—200° erhitzt worden, unter sorgfältigem Rühren in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion tritt augenblicklich ein und man gießt, nachdem alles eingetragen ist, in Wasser, wobei sich der halogenfreie Kautschuk abscheidet.

Man kann für die Alkalischmelze Kalihydrat, Natronhydrat oder ein Gemisch beider, aber auch Natriumamid anwenden. Arbeitet man in offenem Gefäß, so hat sich die Temperatur von 200—300° als zweckmäßig erwiesen. Erhitzt man aber das Hydrohalogenid in geschlossenem Gefäß unter Druck, so kann man mit der Temperatur weit unter 200° bleiben und bis auf 125° heruntergehen.

Patentanspruch: Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk, darin bestehend, daß man die aus Kautschukabfällen beliebiger Art gewonnenen Halogenwasserstoffadditionsprodukte mit Basen behandelt.

Die Zusatzanmeldung H. 60039 betrifft eine Ausführungsform des durch die Hauptanmeldung geschützten Verfahrens zur Regenerierung von Kautschuk. Sie besteht darin, daß man Kautschukpräparate in die Hydrohalogenide überführt und diese mit Basen unter Druck erhitzt.

Unter den Beispielen der Hauptanmeldung ist schon angegeben worden, daß man bei Anwendung von flüchtigen oder niedrig siedenden Basen die Hydrohalogenide mit denselben im geschlossenen Gefäß, d. h. unter Druck erhitzen soll.

Es hat sich später herausgestellt, daß es ganz allgemein vorteilhafter ist, für die quantitative Abspaltung des Halogenwasserstoffs die Hydrohalogenide auch mit höher siedenden Basen im Autoklaven zu erhitzen und zwar hat sich hier die Temperatur von 110—130° (120°) als die beste erwiesen. Die Verarbeitung erfolgt wie bisher angegeben; die Ausbeute ist an halogenfreiem kautschukartigen Produkt quantitativ.

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Anmeldung H. 49561 IV/39 b, darin bestehend, daß man die Zersetzung der Hydrohalogenide des Kautschuks mit Basen bei höherer Temperatur unter Druck vornimmt.

Nach der zweiten Zusatzanmeldung H. 61204 wurde gefunden, daß man die Basen auch durch die Salze schwacher Säuren, der Alkalimetalle, des Ammoniums und der alkalischen Erden, z. B. durch deren Karbonate, Acetate, Oxalate, Formiate usw. ersetzen kann. Zweckmäßig arbeitet man dabei unter den gleichen Bedingungen, wie sie in H. im Beispiel IV der Anmeldung H. 59561 IV/39 b angegeben sind.

Patentanspruch: Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk gemäß Patent-Anmeldung H. 59711 IV/39 b, darin bestehend, daß man die aus Kautschukabfällen beliebiger Art gewonnenen Hydrohalogenide der Kautschuke durch Erhitzen mit Karbonaten oder anderen Salzen schwacher Säuren bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zur Zersetzung bringt.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12 o. C. 21520. Verfahren zur Darstellung von Isopren und seinen Analogen. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. — 19. I. 12.

12 o. R. 34916. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Dr. C. Rodes & Co., Hamburg-Wandsbek. — 13. II. 12.

12 o. B. 66429. — B. 70592. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — (Zus. z. Pat. 255519). — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 8. VII. 12 bzw. 10. II. 13.

12o. B. 65573. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — (Zus. zu Pat. 251315) — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 18. XI. 12.

39b. P. 29331. Verfahren zur Herstellung schwerverbrennlicher Massen aus Nitrozellulose, Zelluloid u. dgl. — Leonhard Pink u. Fritz Daewitt, Berlin. — 1. VIII. 11.

39b. B. 69512. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen; Zus. zu Anm. B. 68892. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 4. XII. 12.

42l. W. 38614. Verfahren zur Gewinnung von reinem Eiweiß aus dem durch Erhitzen des Fruchtwassers [illegible] Kartoffel [illegible] abgeschiedenen Eiweißgerinsel. — Dipl.-Ing. Erwin Wennigk, Berlin. — 18. XI. 11.

57b. K. 54254. Verfahren zum Kolorieren von Kinematographen-Films. — Jakob Kaufmann, Berlin-Wilmersdorf. — 13. III. 13.

dto. W. 40794. Verfahren zur Herstellung von mehrfarbigen, gemusterten Lacken. — Dr. Albert Wolff, Hamburg-Harm. — 23. X. 12.

39b. W. 39631. Verfahren zur Umwandlung von Zelluloid aller Art in den Zustand verschiedenartiger plastischer oder gallertartiger Massen oder einer kolloidalen Lösung. — Dr. Peter von Weimarn, St. Petersburg. — 20. IV. 12.

38h. D. 26851. Verfahren zur Konservierung und Herabsetzung der Entzündbarkeit des Holzes. — Dr. Joaquim Diaz Santos Victor Vermes, Coimbra (Portugal). — 1. IV. 12.

34d. F. 36040. Verfahren zur Beseitigung der Klebrigkeit von künstlichen oder natürlichen Kautschukmassen. Zus. z. Anm. F. 35816. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln und Elberfeld. — 26. II. 13.

39b. W. 40196. Verfahren zur Herstellung glänzender Massen. — Dr. Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld. — 23. VII. 12.

32a. K. 17401. Verfahren zum Trennen von Stangen aus plastischen Kunststeinmassen. — Gebrüder [illegible] G. m. b. H., Keldersand (Dresden). — 1. IX. 11.

dto. K. 54122. Künstliche Reihe. Stroh- oder ähnliche Schmuckborte. — Albert Kund, Düren. — 4. III. 13.

dto. Sch. 39111. Walzenwaschmaschinen mit zwei zusammenarbeitenden Walzen. — [illegible] Schreiber, Triest. — 28. X. 12. (31. I. 11.)

22e. G. 37484. Verfahren zur Darstellung von Indigoiden und seinen Homologen. — Albert Gerlach u. Rudolf Kunstadter, Hannover. — 9. IX. 12.

22e. K. 50026. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Zelluloseestern. Zus. z. Anm. K. 50225. — Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 21. II. 12.

75d. G. 38663. Verfahren zur Erzeugung von Emailmattenglanz auf Knöpfen, Schmuckgegenständen, Möbelleisten u. dgl. — Gesellschaft für Geisslerlampen G. m. b. H., Wedeen b. Leipzig. — 14. III. 13.

39a. K. 51352. Fadenführungswalze für Spinn- und ähnliche Maschinen, insbesondere für Kunstseidespinnmaschinen. — Fa. Fr. Kuttner, Pirna a. E. — 11. V. 12.

1da. K. 54219. Formpressmaschine. — Fried. Krupp A.-G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, u. Robert J. Brugger, Kiel. — 21. II. 13.

29b. K. 53112. Verfahren zur Erzielung dauernder weißer Färbung an aus gelöster Azetylzellulose hergestellten Gebilden. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 13. XI. 11.

29b. S. 37692. Verfahren zur Herstellung von glänzenden Fäden, Fasern oder anderen Produkten aus Zellulosebenzylverbindungen. — Ernst Samesreuth, Langfuhr i. W. — 26. X. 12.

39b. A. 22543. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen. — Christian Edouard Auguste [illegible], Paris. — 29. VII. 12.

39b. M. 22979. Verfahren zur Darstellung eines harten, plastischen Materials aus azetonlöslichen Azetylzellulosen. Zus. z. Anm. M. 17978. — Georg Meyer, Berlin-Schöneberg. — 24. XI. 11.

4b. M. 45340. Verfahren zum Reinigen des bei der Messerschärfen verwendeten Lampenrußes [illegible] und anderen organischen Substanzen. Zus. z. Anm. M. 41 385. — Julius Motta, Fabrikant, Barmen. — 8. VIII. 11.

12o. O. 25457. Verfahren zur Verflüssigung des Löslichkeit von Zelluloseestern. — Dr. Henry Dreyfus, Basel, Schweiz. — 4. VII. 11.

22b. F. 33157. Verfahren zur Herstellung alkoholischer Azetylzellulose-Lösungen. Zus. z. Pat. 254 432. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln und Elberfeld. — 16. XI. 11.

Erteilungen

8c. 263 893. Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung glänzender Fasern, insbesondere von Stranfasern. Zus. z. Pat. 139 565. — Dr. F. Immerwahr, Berlin-Wilmersdorf. — 26. III. 11.

8a. 263 741. Maschine zum Mercerisieren von Garnsträhnen. — Paul Hahn, Saarbrücken a. Rh. — 30. I. 12.

8a. 263 763. Verfahren zum fortlaufenden Chlorieren, Bleichen, Färben oder ähnlichen Naßbehandeln von Geweben in Strangform mittels einer Behandlungsvorrichtung. — Walther Mehlhorn, Moritz Kräutler jun., Charlottenburg. — 13. XII. 10.

8a. 263 744. Vorrichtung zum Durchtränken von Dochtpappe mit rein vorrätig in Ansetzwannen gelagerten Wickeloder Bandrohwaren. — Mendelssohnfabrik Calbe G. m. b. H., Calbe a. S. — 1. IX. 12.

29a. 263 786. Verfahren und Vorrichtung zum Durchstoßen und Reinigen der Kapillarrohre von Spinndüsen zur Herstellung künstlicher Seide. — Maurice Denis, Mons, Belgien. — 11. II. 12.

29a. 263 897. Verfahren und Vorrichtung zur Gestaltung der Fasern aus Fäden und drahtartigen Gebilden mit harter Außenhaut. — Hubert J. Keuting, Köln a. Rh. — 2. XII. 12.

12o. 141 066. Verfahren zur Darstellung von Diolefinen/Butadien; Zus. z. Pat. 254 561. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. — 28. VII. 11.

12o. 264 007. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 30. IX. 12.

12o. 264 008. Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. — Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 6. II. 11.

12o. 264 241. Verfahren zur Umwandlung der aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammenden Schleimstoffen in eine zur Polymerisierung geeignete Form. — Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich. — 29. XII. 11.

12o. 264 245. Verfahren zur Darstellung von Campher. — Rheinische Campfer- und Zelluloidfabrik, Mannheim-Neckarau. — 1. XII. 12.

12o. 264 264. Verfahren zur Darstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. u. Elberfeld. — 21. VII. 12.

12a. 264 053. Verfahren zum Auskristallisieren von Kampfer aus wasserhaltigen Lösungen in Alkohol, Aether u. dgl. — Dr. Konrad Kuh, [illegible] Eisenach. — 11. IV. 11.

22i. 264 291. Klebstoff. — Dr. Hermann Kade in Darmstadt. — 12. VI. 12.

29b. 264 [illegible]. Verfahren zur Verbindung einer Verschlechterung von Flachs oder anderen Faserstoffen, bei deren Herstellung zerstörende Mikroorganismen entweder allein oder in Verbindung mit anderen Organismen verwendet worden sind. — Oswald Silberrad, Buckhurst Hill (Engl.). — 4. I. 12.

38h. 264 315. Verfahren zum dauernden Geruchlosmachen von Kork unter Beibehaltung seiner Elastizität. — Anton Mittl, Grossetlichen-Altstadt. — 20. VI. 11.

39a. 264 [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Druckdurchplatten und ähnlichen Gegenständen aus Holzpappe oder ähnlichen pulverförmigen Stoffen. — Friedr. Meininghaus u. Siegfried Kramer, Berlin. — 12. IX. 11.

39b. 264 113. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen. — Dr. Iwan Ostromislensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr“, Moskau. — 10. I. 12.

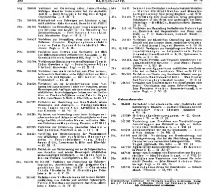
39b. 264 667. Verfahren zur Herstellung von gemusterten Gebilden aus Kautschukmassen. Zus. z. Pat. 260 349. — Hans Siegfried, Berlin. — 11. IX. 12.

39b. 264 690. Verfahren zur Härtung plastischer Massen aus verschiedenen Leim-, Glyzerin- und gummihaltigen Stoffen. — [illegible] Triende, Charlottenburg. — 25. II. 13.

12o. 264 [illegible]. Verfahren zur Darstellung von Butadien und Butadienderivaten. — Dr. Karl Engler, Karlsruhe u. Dr. Hermann Staudinger, Zürich. — 20. IV. 12.

12o. 264 [illegible]. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Zus. z. Pat. 257 640. — Dr. Hermann Staudinger, Karlsruhe i. Bad. — 13. VIII. 11.

12o. 264 415. Verfahren zur Darstellung von Polymerisationsprodukten aus Butadien und seinen Homologen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 16. IV. 12.



39b. 265051. Verfahren zur Darstellung aller [illegible] klebriger Massen, insbesondere für die Asphaltindustrie. — Jenny Goeppert, Dr. Ing. Otto Origer, Oberlichtenau. — 8. XI. 12.

22i. 269165. Klebmittel zum Befestigen von Linoleum u. dgl. auf Fußböden. — Otto Kressel, Dessau. — [illegible] VIII. 12.

29b. 261981. Verfahren zur Herstellung von [illegible] Lösungen aus Zellulose und Kupfer für die Herstellung von Zelluloseabkömmlingen. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 12. X. 12.

39b. 264832. Verfahren zur Herstellung einer neuen Lösung von Zellulose [illegible] Kupferoxydammoniaklösung. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 18. X. 12.

29b. 265067. Verfahren zum Rotten von Flachsstroh unter Hilfe von Mikroorganismen enthaltenden Auszügen. — Dr. Oswald Silberrad, Buckhurst Hill, Engl. — 2. V. 12.

29b. 263704. Verfahren zur Herstellung von metallähnlichen Textilfäden, Geweben u. dgl. — Peter Spence & Sons Limited, Manchester, Engl. — 17. X. 12.

29b. 265205. Verfahren zum Aufschließen von Pflanzenfasern, insbesondere Bastfasern unter Zuhilfenahme von Kälte unter dem Gefrierpunkt. — Karl Kühler, Berlin-Wilmersdorf. — 12. XI. 11.

39b. 264820. Verfahren, um im Kleinkautschuken beim Vulkanisieren [illegible] Butadien, seinen Homologen und Analogen, mit Ausnahme des Isoprens, erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu schützen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 24. III. 11.

39b. 264935. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln und Elberfeld. — 16. XII. 10.

39b. 265210. Verfahren zur Herstellung einer beim Schlagen mit [illegible] Luftzutritt lederähnliche artige Gebilde abgebenden Masse. — Gustav Ottmar Helmke [illegible], Dresden. — 27. III. 12.

39b. 265220. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Karl Sohrrson, Frankfurt a. M. — 18. I. 11.

39b. 265221. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichem oder künstlichem Kautschuk [illegible]. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln und Elberfeld. — 13. XI. 12.

39b. 265328. Verfahren zur Verbesserung der [illegible] Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen. — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 3. VIII. 12.

21c. 265591 Nr. 265400. Verfahren zur Herstellung als Schutzüberzüge [illegible], Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Oel[illegible] Zus. z. Pat. 261116. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. — 8. V. 10.

39a. 261447. Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Rohren und anderen Hohlkörpern. — Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges., Mülheim a. Rhein. — 16. IV. 12.

39b. 265335. Schaltstreifen für Verbinden von Kautschuk mit Metallen. — Electric [illegible] Rubber and Manufacturing Company, New Jersey, England. — 16. V. 11.

39a. 265400. Vorrichtung zum Einsetzen von fertig gebogenen Schuhhaken in eine Form zum Aufbringen der Zelluloidauflage. — Moll & Co., Maschinenfabrik, Barmen. — 20. IX. 12.

39a. 265[illegible]. Verfahren zur Herstellung festhaftender Ueberzüge aus Kautschuk auf Gegenständen aus Eisen oder Stahl. — F. O. Kolorowan, Rottweil, Württ. — 19. X. 12.

75b. 261[illegible]. Verfahren zur künstlichen Darstellung der äußeren Gestalt und des inneren Baues natürlicher Objekte. — [illegible] Karl August Lingner, Dresden. — 5. III. 13.

22h. 265[illegible] und 266[illegible]. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen. — Internationale Zelluloseester Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 5. I. 13.

23a. 265[illegible]. Aus Wachs, Paraffin und Terpentin bestehendes Lederpflegemittel für Leder. — Josef Maser, Passau-Grünau. — 5. VII. 13.

28a. 266[illegible]. Verfahren zum Appretieren und Färben von Leder aller Art. — Oskar Teschitzek, Wien. — 20. IV. 12.

39b. 266[illegible]. Verfahren zur Herstellung formbarer Massen aus geschwefelten Kautschukabfällen. — The Doctor Rubber Company Limited, London. — 20. II. 12.

5c. 265780. Verfahren zum Ueberziehen von Schiffsböden oder anderen Oberflächen mit einem Schutzüberzug. — John Fairclough Mellor, Barrow-in-Furness, Lancaster, Engl. — 7. VI. 12.

Gebrauchsmuster

3c. 264011. Zelluloid-Gürtelschnalle oder -Schließe mit mehrfarbigen Rändern. — Zelluloidwarenfabrik „Armatur", Franz Schwarz, Solnhofen. — 6. VII. 13.

38h. 265549. Holzimprägnierungsapparat. — C. Gook, Gronau i. W. — 18. II. 13.

39b. 265282. Vorrichtung zum Erweichen von Vorstellungs-Bandklappen aus Zelluloid u. dgl. — Arthur Schlabler, Wolfsbach a. S. — 1. VII. 13.

39a. 265728. Zelluloidbrakel für die Kunstfabrikation. — Koll & Voh, Barmen. — 30. VII. 13.

39a. 265951 und 266241. Vorrichtung zur Kondensierung und Zurückgewinnung des bei der Herrichtung erfolgten Gummiwaren verwandten Lösungsmittels. — Wilh. Vogel, Dellbrück bei Köln. — 30. VII. 13.

39a. 267720. Spateln für Kunstleder-fabrikation. — Fr. Kärcher in Fürth i. B. — 13. XI. 12.

39a. 267[illegible]. Messer zum Schneiden von Fasernstäben aus Rohrmaterialien. — Max Stöcker, Ilsenburg. — 5. VIII. 13.

39a. 268[illegible]. Maschine zum Verarbeiten von Gummi für industrielle Zwecke. — John Edward Nelson, Peterborough, Engl. — 15. XII. 12.

39a. 268[illegible]. Kunstholzgummiplatten für Hausbäume. — Eduard Moob, Vorsholm. — 23. VIII. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. F. Brunnert (Darmstadt), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg. Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. R. W. Hinrichsen (Berlin), Oberbaurat Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Plötzensee), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N.-J.) und anderer Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15 Oktober 1913 | [illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 3 Jahrgang Nr. 20

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Zur Mercerisation der Sulfitzellulose (Alkalizellstoff) für Viskose.

Aus der Praxis mitgeteilt von Hans Eggert-Moskau.

Um mit Schwefelkohlenstoff in Verbindung zu treten, muß die Zellulose mit Natronlauge von bestimmter Konzentration behandelt werden. Nur eine Natronlauge-Hydratzellulose kann mit Schwefelkohlenstoff reagieren, indem sie zur wasserlöslichen Form des Thiokarbonats umgestaltet wird.



Zahlreiche Versuche erwiesen, daß bei Behandlung der Zellulose mit Aetznatron sich keine stabile chemische Verbindung bildet. Die Natronmoleküle können leicht mit Hilfe von kaltem Wasser oder heißem Alkohol abgespalten werden unter Rückbildung von Zellulose und Natronlauge. Bei längerem Lagern wirkt in derselben Weise auch die Kohlensäure der Luft. Durch die Einwirkung der Natronlauge bildet sich kein Zellulosealkoholat, sondern das Molekül wird in sich gelockert, indem sich die Natronmoleküle gleichsam wie ein immer stärker eindringender Keil zwischen die Zellulosemoleküle drängen. Diese Erscheinung bestätigen vollkommen auch die Untersuchungen von H. Ost und F. Westhoff (zitiert nach C. Piest „Die Zellulose"), daß mercerisierte Zellulose in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der ursprünglichen Zellulose verschieden ist. Ihr kommt die Formel $C_6H_{10}O_5$ zu. Dasselbe bestätigt auch der Zusammenhang von Viskosität und Reifedauer der Alkalizellulose. Je länger der Alkalizellstoff in einem geschlossenen Gefäß zur Nachwirkung stehen bleibt, desto geringere Viskositäten erhält man. Die Entpolymerisierung des großen kompakten Zellulosemoleküls in die einzelnen Moleküle wechselt mit späterem rapiden Abbau und Zerfall der Moleküle in Wasser und Kohlensäure ab. Ob dies vergrößerter Reaktionsfähigkeit der gesteigerten Oberflächenwirkung zuzuschreiben ist oder anderen Erscheinungen, ist vorläufig sehr schwer zu bestimmen. Mir gelang es, mehrere Alkalizellstoffproben, die vorher genau analysiert und dann unter vollständigem Abschluß von Luft drei Jahre aufbewahrt wurden, zu untersuchen. Die Zusammensetzung der Alkalizellulose war anfänglich:

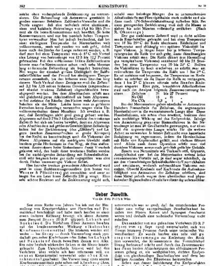
Zellulose	24,48	Prozent
NaOH	15,36	„
Na_2CO_3	1,72	„
H_2O	58,44	„

Nach dreijährigem Stehenlassen bei 15° C:

Zellulose	19,40	Prozent
NaOH	6,40	„
Na_2CO_3	7,95	„
H_2O	66,25	„

Die zweite Analyse zeigt uns, daß das kompakte, unbewegliche, wenig reaktionsreiche Zellulosemolekül nicht nur entpolymerisiert, sondern daselbst auch ein großer Teil der Einzelmoleküle zu Wasser und Kohlensäure abgebaut wurde. Der Alkalizellstoff ist sehr wasserhaltig und die einzelnen reaktionsreich gewordenen Moleküle treten mit anderen Körpern leicht in Verbindung, sogar bei einer starken Verdünnung mit 18,5 Prozent Natronlauge. Die sich beim Zerfall des Zellulosemoleküls ausscheidende freie Kohlensäure wird begierig vom freien Aetznatron absorbiert, und zwar unter Bildung von Natriumkarbonat. Zerfall und Abbau sind so weit gehend, daß man nur bei mikroskopischer Beobachtung noch an den kleinen ... und die ganz gebliebenen Stück... eine Zellulosefaser erkennen kann. Eine Viskose, die aus diesem Alkalizellstoff hergestellt wurde, war sehr dünnflüssig (beinahe wie Wasser) und im sauren Bade gefällt, lieferte sie nur lose schwebende Zelluloseflocken. Ich bin der Ansicht, daß je konzentrierter die Mercerisierlauge und je höher die Behandlungs- und Reifetemperatur, desto schneller vollzieht sich der Uebergang von Entpolymerisierung zum Abbau des Moleküls. Hohe Konzentration der Natronlaugen sowie auch hohe Temperaturgrade sind Ursachen der Bildung großer Mengen von Hemizellulosen, die bei der Viskoseherstellung so nachteilige Erscheinungen hervorrufen. Aus obengesagtem sieht man, daß es von recht großer Wichtigkeit ist, zweckentsprechend den Alkalizellstoff zu bereiten. Wie einfach auch die Mercerisation des Sulfitzellstoffs auf den ersten Blick erscheinen mag, so muß man gerade dieser Behandlung möglichst viel Aufmerksamkeit und Sorgfalt widmen. Ein gut vorbereiteter Alkalizellstoff wird sich stets mit Leichtigkeit xanthogenieren lassen und wird das Endprodukt nahe dem idealen Endprodukt zu stehen kommen.

Im Großbetriebe hält man es für zweckmäßig, aus Bequemlichkeitsrücksichten die Sulfitzellstoffblätter als



solche ohne vorhergehende Zerkleinerung zu mercerisieren. Die Behandlung mit Aetznatron geschieht in großen eisernen Behältern. Zahlreiche Versuche und die Praxis ergaben, daß eine technisch reine, aluminiumfreie und kalkfreie Natronlauge von 18,4 bis 18,6 Prozent als die beste Konzentration sich bewährt. So hohe Konzentrationen sind nur bei ziemlich hohen Temperaturen verwendbar. Man hat jedoch beobachtet, daß bei einer niedrigeren Temperatur die Mercerisation weit vollkommener, auch viel rascher vor sich geht, dabei kann auch die Stärke der Lauge reduziert werden, z. B. darf man bei einer Temperatur von + 5° C mit Vorteil eine Lösung von Natronlauge von 17,5 bis 17,7 Prozent gebrauchen. Bei den vollkommen losen Zellulosefasern könnte man die Mercerisation schon nach sehr Minuten lang andauernder Behandlung als beendet betrachten. Nur wegen der ziemlich großen Dichtigkeit der Sulfitzellstoffblätter muß der Prozeß bei niedrigeren Temperaturen ein, bei den höheren zwei Stunden lang dauern. Nach Verlauf dieser Zeiträume muß der Zellstoff auf 3,2 bis 3,15 seines früheren Gewichts (umgerechnet auf absolut trockene Zellulose) abgeschleudert bezw. abgepreßt werden. Bei dem Abschleudern erhält man viel gleichmäßigeren Alkalizellstoff als beim Abpressen, wobei meistens die Ränder der Platten mehr Aetznatron behalten als die Mitte. Leider kann man in größeren Betrieben keine Zentrifuge verwenden wegen vieler Unvollkommenheiten dieser Maschine. Ich erwähne z. B. nur, daß Zentrifugen nicht groß genug gebaut werden. Abpressen auf das 3,2 bis 3,15fache Gewicht des trockenen Zellstoffs hat sich am besten bewährt, denn ein Abpressen oder Abschleudern auf größeres Gewicht bietet Schwierigkeiten bei der Zerkleinerung (das „Gleiten“) und Lagern (starkes Zusammenbacken zu große Klumpen), bei der Reife, sie beeinträchtigt auch die Viskosität der Masse. Abpressen auf ein niedrigeres Gewicht stellt insofern große Hindernisse in den Weg, als dem stellenweise Antrocknen beim Stehenlassen damit Vorschub geleistet wird, das heißt diese trockenen Stellen werden bei der nachfolgenden Behandlung mit Schwefelkohlenstoff sehr langsam bezw. gar nicht angegriffen, was eine durch Fäden verunreinigte Viskose liefert.

Den beinahe trocken gewordenen Alkalizellstoff wird jetzt in einer Zerkleinerungsmaschine (am besten von Werner & Pfleiderer) gut zermahlen, und zwar so lange, bis ein Liter losen Zellstoffs 230 g wiegt. Eine sehr schöne Reaktion auf die Zerkleinerung ergibt sich, sobald man beliebige Mengen des zu untersuchenden Alkalizellstoffs mit Phenolphthalein stark anfärbt und alsdann rasch 1/N-Schwefelsäurelösung zufließen läßt. Bei einer genügenden Zerkleinerung muß sich die Masse in sieben bis acht Minuten vollständig entfärben. (Nach R. Ohnesorge.)

Der gut zerkleinerte Zellstoff wird in dicht schließende Eisenbehälter gebracht und bei einer Temperatur von 18 bis 25° C der Reife überlassen. Reifedauer und Temperatur sind abhängig von späteren Viskosität der fertigen Viskose. Je länger bezw. bei je höheren Temperaturgraden die Reife vor sich geht, desto dünnflüssigere Viskose erhält man. Die Reife dauert (zur Herstellung gut verspinnbarer Viskosen) annähernd 60 bis 75 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 23° C. Sollten die Viskositäten zu hoch erscheinen, so erhöht man am rationellsten die Temperatur der Reife um 1 bis 2° C. Es ist meistens viel bequemer, die Temperatur im Reifkeller zu erhöhen als die Dauer der Reife zu verlängern, denn 1 bis 2° C können oftmals zehn Stunden Reifedauer ersparen. Eine gute, brauchbare Alkalizellulose muß nach der Analyse folgende Zusammensetzung behalten:

Zellulose	26	bis 27	Prozent
NaOH	15	„ 16	„
Na_2CO_3	0,3	„ 1	„

Bei der Mercerisation gehen nämlich die in Aetznatron löslichen Bestandteile der Zellulose, die sogenannten Hemizellulosen, in die mercerisierende Lauge über. Diese Hemizellulosen, wie schon oben erwähnt, besitzen einen sehr nachteilige Wirkung auf das Endprodukt. Infolge von Ansammlung gewisser Hemizellulose in der Natronlauge ist man im Großbetriebe gezwungen, nur einen Teil der angewandten Lauge wieder für die weitere Arbeit zu verwenden. In letzter Zeit sucht man kaustische Sodalösung zu regenerieren, indem die Hemizellulose mit Hilfe von Kupfersulfat gefällt und alsdann filtriert wird. Allein nach dieser Operation erhält man viel dunklere Viskosen, also auch grünlich gefärbte Gebilde.

Zusatz von Netzmitteln wie Türkischrotöl, Glyzerin, Aethylalkohol usw. bei der Mercerisation weisen keine nennenswerten Vorteile auf, ja sind sogar schädlich, da sie den überschüssigen Schwefelkohlenstoff zurückhalten und emulgieren, wodurch unbrauchbare Viskosen entstehen. Obwohl Kochsalz und Karbonate die Aufnahmefähigkeit von Aetznatron der Zellulose erhöhen, sind diese Mittel jedoch wegen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ebenfalls vollständig unbrauchbar.

Ueber Juvelith.

Von Dr. Fritz Pollak, Wien.

Seit einer Reihe von Jahren bin ich mit der Herstellung von Kunstprodukten aus Phenolen und Formaldehyd beschäftigt und habe mich hierbei in einer etwas anderen Richtung bewegt als ältere Autoren, zum Beispiel Story (D.R.P. 173990), Lebach und Baekeland. Die Verfahren dieser Autoren beruhen auf der kondensierenden Wirkung alkalischer Kondensationsmittel. Die letzteren werden entweder — bei Story — durch Verwendung stark pyridinhaltiger roher Karbolsäure oder Salze, bei Lebach und Baekeland durch bewußten Zusatz von Alkalien oder basisch wirkenden Salzen in die Masse hineingebracht. Zum Unterschiede hiervon wird bei den Verfahren, über welche ich hier referieren will, ein saures Kontaktmittel verwendet oder ohne Kontaktmittel gearbeitet. Die Verwendung eines sauren Kondensationsmittels geht schon auf Kleeberg (Ann. 263, Seite 283) zurück; allein die von Kleeberg und späteren Autoren verwendete Menge sauren Kondensationsmittels war so groß, daß die entstehenden Produkte eine völlig unregelmäßige Beschaffenheit besaßen, von Blasen, Rissen und Sprüngen durchsetzt waren und deshalb eine technische Verwendung nicht zuließen.

Das zunächst von mir gefundene Verfahren (D.R.P. 263109 vom 15. Sept. 1909) unterscheidet sich von diesem letzteren Prozesse durch seine technische Verwendbarkeit. Es wurde hierbei eine sehr viel geringere Säuremenge zur Einleitung der Reaktion verwendet, die Konzentration des Formaldehyd hingegen bedeutend erhöht und durch das Zusammenwirken dieser beiden Abänderungen des altbekannten Prozesses gelang es, ein weißgefärbtes, dichtes Endprodukt von gleichmäßiger Beschaffenheit und dem beiläufigen Aussehen des Elfenbeins herzustellen.

Schon aus dieser Schilderung des Endproduktes erhellt nun aber, daß das erhaltene Kunstharz in seinem Aeußern wesentlich von den unter den Namen „Re

amit" und „Bakelite" bekannt gewordenen durchsichtigen, unlöslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd verschieden ist. Das von mir erhaltene weiß gefärbte Produkt besaß ein niedrigeres spezifisches Gewicht und eine bessere Bearbeitbarkeit und zeichnete sich durch grössere Zähigkeit vor den alkalischen Kondensationsprodukten aus. Andererseits besaß es zunächst den großen Nachteil, daß es dem Einflusse der Atmosphäre keinen genügenden Widerstand zu leisten vermochte; die derart erzielbaren Produkte verfärbten nach einiger Zeit die Farbe und wurden hierbei gelb bis bräunlich gefärbt. Diese Eigenschaft kommt bei der Herstellung dunkel färbiger Produkte natürlich nicht in Betracht; will man aber dauernd weiße oder sehr hellgefärbte, trübe Massen solcher Art herstellen, dann muß man einen etwas anderen Weg beschreiten, der dann auch bei weiteren Arbeiten begangen worden ist. Es zeigte sich auf Grund sehr eingehender Versuche, daß bei den Kunstmassen aus Phenolen und Formaldehyd in gleicher Weise, wie dies bei anderen plastischen Stoffen der Fall ist, die Anwesenheit der geringen Mengen Kontaktmittel in den Massen die eigentliche Quelle der Veränderlichkeit sei. Es erwies sich aber auch weiterhin, daß durch die Einwirkung des verwendeten Kontaktmittel schon im ersten Teile des Prozesses Nebenreaktionen eingeleitet werden, welche zur Entstehung von Leukoderivaten der Di- und Triphenylmethanreihe führen; die letzteren oxydieren sich späterhin durch den Einfluß von Licht und Luft und gehen hierbei in die eigentlichen Farbstoffe über, wodurch die Massen bei unrichtigem Arbeitsprozesse schon während ihrer Entstehung oder nach ihrer Fertigstellung eine Färbung erhalten. Bei dieser Gelegenheit sei allerdings erwähnt, daß die genannten Farbstoffe nicht die einzige Quelle der Veränderlichkeit der fertigen Produkte sind. Indessen können wir uns bei der hier gegebenen kurzen Betrachtung allein mit ihnen befassen, weil die Versuche zu ihrer Entfernung den Anstoß für die weitere Ausbildung dieses Verfahrens ergeben haben.

Es ist ungemein schwierig, die letzten Spuren dieser Leukoprodukte zu beseitigen, so daß es einer Reihe von Wasch- und Reinigungsoperationen bedarf, wenn man zu beständigeren Endprodukten gelangen will. Bedient man sich aber während des Herstellungsprozesses solcher Bedingungen, die eine noch geringere Menge an sauren Kondensationsmitteln beanspruchen, so erhält man ein Endprodukt von ganz anderer Beschaffenheit als bei Verwendung der ohnehin sehr geringfügigen Säuremengen, wie sie in dem D.R.P. 263 105 angeführt worden sind. Es stellte sich nun heraus, daß man bei dem ersten Kondensationsprozesse an Stelle von konzentrierter Formaldehydlösung oder von amorphem Paraformaldehyd die kristallinischen Modifikationen des Paraformaldehyds verwenden kann. Diese kristallinischen Paraformaldehyde sind von Auerbach und Barschall (Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamt 1907) einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden und hierbei wurde die Existenz verschiedener kristallinischer Paraformaldehyde festgestellt, welche von den genannten Autoren als α, β, γ bezw. δ Polyoxymethylene bezeichnet wurden. Es zeigte sich nun, daß diese kristallinischen Produkte ein sehr wechselndes Verhalten gegenüber den Phenolen besitzen; auf alle Fälle reagieren sie schon mit erheblich geringeren Säuremengen als amorpher Paraformaldehyd, und es gelang mir sogar, unter Umständen ganz ohne Zusatz saurer Kontaktmittel annähernd quantitative Reaktion zu erreichen.

Ich spreche hier mit Absicht von „Kontaktmitteln", nicht von „Kondensationsmitteln". Nicht nur deshalb, weil die hier in Frage kommende Säuremenge bei Verwendung kristallinischer Paraformaldehyde in keinem Falle mehr als 0,013% des verwendeten Phenols ausmacht, sondern auch deshalb, weil hier die für eigentliche Kontaktwirkungen charakteristische Unabhängigkeit der Reaktion von den Aequivalentgesetzen vorliegt. Die Reaktion findet hier bei Herstellung großer Partien sehr erheblich viel energischer statt, als bei geringen Mengen, wie ich mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatte.

Die eigentliche Ursache dieser auffallenden Erscheinung ist bisher noch strittig und ich muß mir schon aus patentrechtlichen Gründen versagen, auf diese interessante Frage der Naturen einzugehen; immerhin bot sich jedoch hierdurch die Möglichkeit, Produkte zu gewinnen, welche eine erheblich größere Widerstandsfähigkeit gegen die verändernden Einflüsse von Licht und Luft besitzen, als die unter Mithilfe basischer oder saurer Kontaktmittel bis dahin dargestellten Produkte. Die lichtbeständigeren Kunststoffe wurden in kurzem unter dem Namen „Juvelith" in den Handel kommen. Bei Besichtigung der Proben ersieht man, daß es nunmehr gelungen ist, diese Produkte sowohl in durchsichtiger als auch in undurchsichtiger Form herzustellen, so daß sich die wichtigsten Imitationen der natürlichen Materialien, wie Schildpatt, Elfenbein, Korallen, Bernstein usw. in qualitativ guter Ausführung herstellen lassen.

Die Durchsichtigkeit der Massen wird dadurch erzielt, daß unter bestimmten Bedingungen eine vollkommene Beseitigung des in dem Zwischenprodukt vorhandenen Wassers vorgenommen wird. Die durchsichtigen Massen enthalten wahrscheinlich das denkbare Minimum an Wasser, während die getrübten Produkte unter Umständen hiervon recht beträchtliche Quantitäten in chemisch gebundener Form enthalten. So einfach aber das Problem zu sein scheint, aus löslichen Zwischenprodukten solcher Art die letzten Wasserspuren zu beseitigen, so schwierig ist diese Aufgabe bei ihrer technischen Bearbeitung. In der Tat bereitete es enorme Schwierigkeiten, das Juvelith-Verfahren aus der Retorte in den Großbetrieb zu übertragen. Zunächst war es die Frage der kristallinischen Paraformaldehyde, die einer eingehenden Bearbeitung bedurfte. Solche Paraformaldehyde sind bisher in technischer Ausführung im Handel nicht zu erhalten.

Die Herstellung nach dem von Auerbach und Barschall angegebenen Verfahren ist eine relativ sehr schwierige. Die genannten Autoren benutzen zur Herstellung von α und β Polyoxymethylen methylalkoholfreie Formaldehydlösungen, welche auf umständlichem Wege durch Sublimation von Paraformaldehyd im Stickstoffstrom in destilliertem Wasser hergestellt werden. Hierbei findet häufig ein Verstopfen der Röhre statt, so daß der Prozeß zu seiner Durchführung bedeutender Zeit und Übung bedarf. Die erhaltenen wässerigen Lösungen müssen hierauf zumeist konzentriert werden und können erst dann behufs Herstellung der Polyoxymethylene mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration behandelt werden.

Bei meinen Bemühungen, kristallinische Paraformaldehyde in technisch durchführbarer Weise zu gewinnen, ist es mir gelungen, ein einfaches Verfahren aufzufinden, welches die genannten Übelstände nicht besitzt und zudem eine Wiederverwendung der abfallenden Mutterlaugen gestattet. Zu diesem Zwecke

löst man amorphen Paraformaldehyd in verdünnter Schwefelsäure verschiedener Konzentration, filtriert von etwa ungelöst gebliebenen Flocken ab und läßt allmählich kristallisieren. Je nach der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure erhält man verschiedenartige kristallinische Polyoxymethylene. Zur Herstellung von α-Polyoxymethylen bediene ich mich einer 25%igen Schwefelsäure, zur Herstellung des in Natriumsulfitlösung unlöslichen γ-Polyoxymethylens einer 70—80%igen Schwefelsäure, zur Herstellung von β-Polyoxymethylen einer 40—50%igen Schwefelsäure. Nach Abkühlung der Lösungen wird die ausgeschiedene kristallinische Masse abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Waschwässer neutral reagieren. Die erhaltenen Produkte werden an der Luft getrocknet und sind mit den von Auerbach und Barschall hergestellten Polyoxymethylenen identisch. Die Schwefelsäure kann bei diesem Prozesse durch Salzsäure und andere starke Säuren ersetzt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, Schwefelsäure zu verwenden, weil hierbei die Bildung von Nebenprodukten tunlichst vermieden wird.

Den breiteren wir nun eine Frage des als Gefäß wand geeigneten Metalls, mit welcher ich mich fast 1½ Jahre zu beschäftigen hatte, ehe die Verfahren technische Durchführung gestattete. Karbolsäure ist ein außerordentlich aggressives Agens, und wenngleich manche Metalle hiervon nur in sehr geringfügigem Maße angegriffen werden, so genügen doch die gelösten Metallmengen, um eine unwillkommene Trübung des unlöslichen Endproduktes herbeizuführen und seine Isolationsfähigkeit gegen den elektrischen Strom bedeutend herabzusetzen.

Die weiteren war es eine schwierige Aufgabe, Produkte gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhalten. Es ist nicht gleichgültig, ob man sich bei Herstellung der löslichen Kondensationszwischenprodukte eines basischen oder eines sauren Kontaktmittels bedient. In letzterem Falle entsteht ein lösliches schellackartiges Harz, welches erst durch Bindung weiterer Formaldehydmengen in den unlöslichen Endzustand übergeht. Hierzu bedarf es eines eines gleich bleibenden Zusatzes von Formaldehyd zu der Masse. Enthält nun das Zwischenprodukt, wenn auch geringfügige Mengen freien Phenols gelöst, so setzt sich der Formaldehyd zunächst mit dem letzteren um, wobei Wasser entsteht und dieses Wasser trübt das Endprodukt in unerwünschter Weise. Es gelang mir nach langer Arbeit schließlich ein Verfahren aufzufinden, welches diesen Übelstand beseitigt. Dasselbe ist in einer Reihe von Staaten zum Patent angemeldet worden. Es besteht darin, daß das in bestimmter Weise hergestellte und in bestimmter Weise vorgereinigte, lösliche Kondensationsprodukt mehrere Stunden lang mit Formaldehydlösung im Vakuum bei Temperaturen von 15 bis 35 Grad C behandelt wird. Hierbei wird ein bedeutender Teil des Formaldehyds chemisch gebunden, während die abgehenden Dämpfe den Methylalkohol und das freiwerdende, sowie das aus der Formaldehydlösung stammende Wasser mit nur relativ geringen Mengen gasförmigen Formaldehyds in die Vorlage führen. Die Temperatur wird nun nach Erreichung einer gewissen Konzentration allmählich gesteigert und der Prozeß schließlich bei 96 Grad Celsius zu Ende geführt. Das erhaltene dickflüssige Harz gelangt in die Gußformen und wird bei ca. 95 Grad Celsius gehärtet. Diese Härtung ist wieder ein schwieriges Problem für sich. Es gehört langjährige Erfahrung dazu, um dieselbe im Großen in technisch einwandfreier Weise durchzuführen, und ich bedaure aufrichtig, aus kaufmännischen Gründen nicht in der Lage zu sein, hierüber ausführliche Mitteilungen machen zu können. Es sei hier nur erwähnt, daß es schließlich gelungen ist, auch dieser Schwierigkeiten Herr zu werden.

Ueber die chemische Konstitution der löslichen und unlöslichen Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd ist von Seite verschiedener Autoren, ich nenne hier Lebach, Baekeland, und insbesondere in letzter Zeit F. Raschig, Ludwigshafen, welch letzterer hierüber einen sehr interessanten Vortrag auf dem 8. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York hielt, ausführlich gesprochen worden. Raschig hat die Ansicht entwickelt, daß die harzartige Natur der hier in Frage kommenden Produkte in erster Linie dadurch zu erklären sei, daß dieselben aus einer großen Fülle verschiedenartiger Körper zusammengesetzt sind. Zugegeben, daß Gemenge vieler kristallinischer Produkte in der Tat amorphe Eigenschaften besitzen können, möchte ich mich dieser Ansicht für den vorliegenden Fall dennoch nicht ohne gewissen Vorbehalt anschließen. Gerade die neueren Arbeiten über den synthetischen Kautschuk haben erwiesen, daß es ohne Zweifel organische Konfigurationen gibt, welche auch dann unkristallinisch sind, wenn sie in ganz reinem Zustand vorliegen.

Ich wäre vielmehr nach meiner bereits recht langen Beobachtung dieses Gebietes der Ansicht, daß hier ein oder mehrere offenkundige Kolloide vorliegen, nicht aus Mischungen kristallisationsfähiger Substanzen, und für diese meine Auffassung scheint mir die Tatsache zu sprechen, daß man unter sehr wechselnden Bedingungen und mit sehr wechselnden Mengen der einzelnen Bestandteile doch stets zu Produkten gelangt, welche untereinander eine überraschende Ähnlichkeit besitzen. Allerdings glaube ich, daß die Vorgänge bei Entstehung der unlöslichen Endprodukte weit komplizierterer Natur sind, als bisher angenommen wurde. Unter Zugrundelegung der von Baekeland entwickelten Konstitutionsformeln erscheint beispielsweise die große Beständigkeit der Endprodukte nahezu unverständlich.

Es unterliegt überdies für mich keiner Frage, daß außer den Vorgängen der Wasserabscheidung von Seite des Formaldehyds auch noch eine oxydierende Wirkung ausgeübt wird, da ich in den Reaktionsprodukten stets Methylalkohol in größeren Mengen nachzuweisen vermochte. Formaldehyd ist aber andererseits infolge seiner leichten Oxydationsfähigkeit auch ein reduzierendes Agens und wir haben keine Gewähr dafür, daß nicht auch diese reduzierende Wirkung während des Prozesses an irgend einem bestimmten Produkte die Reaktion beeinflußt.

Ohne mich also auf analytische Resultate berufen zu können — und solche haben bei derartig hochmolekularen Produkten nur geringen Wert — möchte ich annehmen, daß die vorliegenden Produkte Derivate eines ringförmigen Kohlenwasserstoffes sind. Die Entstehung eines solchen ließe sich in der einfachsten Weise zum Beispiel unter Zugrundelegung einer Reaktion denken, die ich gelegentlich bei der Herstellung solcher Massen kennen lernte und die nach folgender Gleichung stattgefunden zu haben scheint:

$$C_6H_5 \cdot OH + HCHO = C_6H_5 \cdot CHO + H_2O$$

Die Entstehung des Benzaldehyds beobachtete ich als ich das nach Tollens und Moschatos hergestellte Hexamethylentetraphenol mit Salzsäure aufkochte. Den entstandenen Benzaldehyd vermochte ich

durch alle für Benzaldehyd charakteristischen Eigenschaften zu identifizieren. Daß Benzaldehyd mit Phenolen leicht zu hochmolekularen Komplexen zusammentritt, ist bekannt. Daß solche Komplexe eine geringere Tendenz zum Kristallisieren zeigen, unterliegt gleichfalls keinem Zweifel. Ob die Reaktion in der Hauptsache im Sinne der obigen Gleichung oder nur gelegentlich nebenher stattfindet, vermag ich allerdings nicht zu entscheiden. Im übrigen ließe sich wohl auch annehmen, daß hier ein Ringkomplex durch Zusammentritt mehrerer Formaldehydgruppen gebildet wird, um den die Phenolreste gruppiert sind.

Ballon- und Aeroplanstoffe. (Fortsetzung.)

Von Gerhard Hühnen.

II. Teil. — Die Prüfungen der Roh- und Fertigfabrikate.

V. Fertiger Ballonstoff. Die Prüfung der fertigen Ballonstoffe erfolgt hauptsächlich auf Stärke, Zerreißfestigkeit, Dehnbarkeit, Zerplatzfestigkeit, Gasdichte und eventuell auch auf Licht- und Wetterbeständigkeit. Die Prüfung auf Stärke, Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit führt man bei dem fertigen Ballonstoff in derselben Weise aus, wie bei dem Gewebe bereits beschrieben worden ist. Es ist unbedingt notwendig, die genaue Widerstandskraft eines Ballonstoffes zu kennen, und es dürfen nur solche Stoffe verwendet werden, die bei der Prüfung einen gewissen Sicherheitsfaktor ergeben haben. Gewöhnlich nimmt man den Koeffizienten 10 an, d. h. der an der Zerreißprobe für die Festigkeit ermittelte Wert muß die spätere tatsächliche Beanspruchung des Stoffes als Ballon um das Zehnfache übertreffen. Man dividiert also die berechnete Beanspruchung des Stoffes als aufgeblasenen und belasteten Ballon in die gemessene Reißfestigkeit und soll dann den Sicherheitsfaktor 10 erhalten. Parseval legt, soviel bekannt ist, den Sicherheitsfaktor 8 zugrunde, bei dem geplatzten Erbslöh-Ballon betrug er nur 4. Bei der Aufstellung des Plans und der Konstruktionsberechnung muß auch der Dehnbarkeit Rechnung getragen werden, da die Auftriebskraft, die Schwerkraft, sowie die Ausdehnung und die Zusammenziehung des den Temperaturschwankungen folgenden Gases zu Volumveränderungen, die man im voraus kennen muß, Anlaß geben. Besonders spindelförmige Ballone sind sehr stark unregelmäßigen Deformierungen unterworfen, welche die vorhergesehenen Umrißlinien bedeutend beeinflussen. Die Messung der Dehnung ist ebenfalls bei dem Gewebe genau beschrieben. Auch hier muß sich wieder ein entsprechender Sicherheitsfaktor ergeben. Die Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegen Platzen, die Zerplatzfestigkeit ist zwar insofern sehr wichtig, als von ihr die Existenz des Ballons und der Luftschiffer abhängt, andererseits aber ist die Sicherheit gegen Platzen als praktisch absolut zu betrachten, da es außergewöhnlicher und unvorhergesehener Erhöhungen des Gasdruckes im Ballon bedarf, um ein Platzen zu verursachen. Ein solcher außergewöhnlicher Fall lag beim Untergang der „Republique" vor, bei dem eine pendelnde Bewegung des Ballons den Gasinhalt zuerst in den Hinterteil und dann mit aller Wucht in den Vorderteil des Ballons drängte, wobei ein Druck erzeugt wurde, dem kaum eine Hülle widerstehen kann. Man ermittelt gegenwärtig die Widerstandsfähigkeit der Stoffe gegen Platzen, wenn für Kugelballons bestimmt, nach folgender Methode: Die Vorrichtung (Fig. 31 a) besteht aus einer Metalltrommel von ungefähr 15 cm Durchmesser, deren eine Seite offen ist; auf diese Seite wird ein Stück des zu prüfenden Ballonstoffes in geeigneter Weise aufgespannt. Im Inneren dieses nun luftdicht abgeschlossenen Trommelkörpers komprimiert man die Luft mit Hilfe einer Handluftpumpe. Ein Manometer zeigt zu jeder Zeit den inneren Druck an. Man komprimiert die Luft so lange, bis der Ballonstoff platzt. Am Manometer, dessen Zeiger einen zweiten Zeiger mitgenommen hat, der beim Platzen des Stoffes, also beim Aufhören des Druckes nicht zurückschnellt, liest man den dazu nötigen Druck ab. Diese für Kugelballone ausgezeichnete Methode ist aber für die zylindrischen Hüllen der Lenkballone weniger geeignet. Unter dem Einfluß des bei den Versuchen wirkenden Druckes nimmt der aufgeblasene Ballonstoff die Form einer Kugel an, er befindet sich also unter den gleichen Bedingungen wie bei den Kugelballonen und die Druckkräfte sind ähnlich verteilt wie bei diesen. Diese Verhältnisse stimmen aber nicht mit den bei den Lenkballonen herrschenden überein, bei denen der Druck nicht in dieser gleichmäßigen Weise verteilt ist. Die Kontinentalgesellschaft hat versucht, die beschriebene Einrichtung durch eine andere zu ersetzen, deren Grundflächen aus Metall hergestellt sind, während der Ballonstoff in Gestalt eines Zylinders um die beiden Grundflächen herumgespannt wird (Fig. 31 b). Man hat bei diesem Apparat Versuchsbedingungen, die der Wirklichkeit näher kommen. Aber auch bei dieser Anordnung erleidet das Gewebe eine zu starke Durchbiegung; eigentlich sollte sie einige Millimeter nicht überschreiten, was sich durch Verkleinerung der Fläche erreichen ließe. Im Königlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde West ist ein Zerplatzapparat von Gradenwitz geliefert und ein anderer

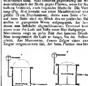


Fig. 29. Dickenmesser (L. Schopper Leipzig.)

Fig. 30. Reißmaschine. (L. Schopper Leipzig.)

Fig. 31.

für Selbstaufzeichnung von Druck und Wölbhöhe nach einem Entwurf von Martens aufgestellt worden, sie gestatten Zerplatzversuche mit Stoffproben von 0,3, 0,2, 0,1, 0,35, 0,03, 0,02 und 0,01 qm Fläche anzustellen. Von besonderer Bedeutung für die Luftschiffahrt ist die Frage der Gasdurchlässigkeit der gummierten Gewebe. Ueber die Diffusion von Gasen durch Kautschuk liegen zahlreiche Versuche vor. Während zunächst der Kautschuk als undurchlässig galt, zeigte zuerst Graham, daß die Gase imstande sind, durch eine Kautschukmembrane hindurch in einen luftleeren Raum oder in andere Gase mit verschiedenen Geschwindigkeiten hineinzudiffundieren. Setzt man die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs gleich 1, so ergeben sich für die anderen untersuchten Gase folgende Geschwindigkeitskoeffizienten:

Stickstoff	1,000
Kohlenoxyd	1,113
Atmosphärische Luft	1,149
Methan	2,148
Sauerstoff	2,556
Wasserstoff	5,500
Kohlensäure	13,585

Graham machte allerdings zur Erklärung dieser beobachteten Erscheinungen die Annahme, daß der Kautschuk imstande sei, die Gase zu verflüssigen. Die Gase sollen sich hierbei gewissermaßen in dem Kautschuk lösen und auf der anderen Seite der Membran in Berührung mit dem Vakuum wieder abgegeben werden. Peyen dagegen, der gleichzeitig mit ähnlichen Versuchen beschäftigt war, führte die Diffusion nur auf die poröse Beschaffenheit des Kautschuks zurück. Es zeigte sich auch bei diesen Versuchen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur anstieg. So verhielten sich für atmosphärische Luft die Geschwindigkeiten bei 4°, 16° und 60° wie 1 : 4 : 12. Umfassende Versuche hat auch von Wroblewski mit vulkanisiertem Kautschuk angestellt, die zu dem Schlusse führten, daß es sich bei den erhaltenen Erscheinungen um rein physikalische Vorgänge handelte. Und zwar zeigte sich, daß das Henry-Daltonsche Absorptionsgesetz für Flüssigkeiten und Gase auch für Kautschuk und Gase gilt. Die Gase behalten demnach auch nach der Absorption alle für den Gaszustand wesentlichen Eigenschaften. Eingehende Versuche mit Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure sind auch von Dittmar ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse deuten mit Sicherheit auf Diffusion der Gase hin. Schließlich sei noch hervorgehoben, daß Aethylen und schwere Kohlenwasserstoffe von Kautschuk besonders stark aufgenommen werden und zwar können bis zu 8,5% des Kautschukgewichtes davon absorbiert werden. Man kann diese Eigenschaft deutlich dadurch zeigen, daß man das an diesen reiche Leuchtgas durch einen Kautschukschlauch diffundieren läßt; es büßt dann sichtbar einen Teil seines Leuchtvermögens ein. Wichtig ist auch die Beobachtung, daß ein Ueberzug einer Asphaltlösung in Teer den Kautschuk undurchdringlich machte. Qualitativ läßt sich die Gasdichtheit eines Ballonstoffes in der Weise demonstrieren, daß man das Probestück zwischen zwei Flanschen eingeklemmt über eine oben offene Trommel spannt. Man läßt das Versuchsgas unter dem gewünschten Druck in die Trommel eintreten und beobachtet, wo an dem mit Seifenwasser benetzten Stoffe Gasbläschen entweichen. Zur quantitativen Messung der Gasdurchlässigkeit existieren mehrere Apparate. Einer der am meisten verwendeten ist die Wage von Renard, vervollkommnet von Surcouf unter dem Namen Renard-Surcoufsche Wage. Der Apparat besteht aus einer gewöhnlichen Wage mit zwei Schalen; auf einer befindet sich eine Gasglocke, die in einem Gefäß mit Wasser schwimmt; das obere Teil ist mit einem Stück des zu prüfenden Ballonstoffes abgeschlossen. Man führt das Leuchtgas oder Wasserstoffgas in die Glocke ein, bis die Luft verdrängt ist, schließt hierauf den Eintritts- und Austrittshahn, belastet die Glocke mit Gewichten in dem Maße, wie es die gewünschte Höhe des wirksamen Druckes erfordert. Durch Auflegen von Gewichten auf die andere Wagschale balanciert man nun die Wage so aus, daß die Zunge auf O steht und überläßt das Ganze 24 Stunden der Ruhe. Die Dichtigkeit wird dann nach der Gasausströmung während 24 Stunden gemessen. Wäre der Stoff vollständig gasdicht, so würde die Zunge der Wage auf O stehen bleiben; da es aber kein vollständig gasdichtes Gewebe gibt, so findet ein Gasverlust statt, wodurch das Gleichgewicht gestört wird und die Zunge den O-Punkt verläßt und einige Teilstriche weiter wandert. Nach der Anzahl dieser Teilstriche, welche die Zunge vom O-Punkt gewichen ist, drückt man dann den Gasverlust pro 24 Stunden in Teilgraden aus. Renard hat durch Experimente festgestellt, daß bei jedem Teilstrich, welchen die Zunge weiter vom O-Punkt entfernt ist, ungefähr immer ein Verlust von 1 l Gas pro qm Stoff und 24 Stunden Dauer eingetreten ist, so daß man auch das Volumen des Gasverlustes einigermaßen mit diesem Apparat bestimmen kann. Diese besonders in der Praxis zur Bestimmung der Gasdichtigkeit von Ballonstoffen benutzte Wage von Renard-Surcouf wird dagegen vom Königlichen Materialprüfungsamt Berlin-Groß-Lichterfelde West nicht benutzt, dieses hat für seinen Betrieb ein, durch den Direktor E. Heyn auf chemischer Grundlage aufgebautes Verfahren zur Bestimmung der durch die Ballonhülle diffundierenden Wasserstoffmenge eingeführt. Als Begründung zu diesem Vorgehen wird im Jahresbericht 1911 des Königlichen Materialprüfungsamtes folgendes angeführt: „Bei Verhandlungen mit Herstellern von Ballonstoffen ist mit starkem Nachdruck von verschiedenen Seiten der im Grundsatz berechtigte Wunsch ausgesprochen worden, daß die Prüfämter, die Industrie und die Verbraucher überall mit den gleichen Apparaten und nach den gleichen Verfahren arbeiten sollten, damit allenthalben übereinstimmende und vergleichbare Ergebnisse erzielt würden. Man nahm in Anspruch, daß sich die Prüfämter deswegen mit den gleichen Apparaten versehen müßten, die in der Praxis gebräuchlich sind. Namentlich dann, wenn die Prüfverfahren in den praktischen Betrieben bereits durchgebildet und eingeführt seien, sollten die Aemter, die einen solchen Prüfungszweig neu aufnehmen, sich der Neuausbildung von Verfahren enthalten, weil die Industrie und Verbraucher dadurch geschädigt werden könnten. Wenn auch dieser Grundsatz nicht ohne Not außer acht gelassen werden darf, so dürften m. E. die öffentlichen Prüfämter den schließlich doch wohl noch wichtigeren Grundsatz nicht verleugnen, daß es in erster Linie ihre Aufgabe sein muß, durch Ausbildung objektiver Prüfverfahren den Fortschritt zu fördern und den wirtschaftlichen Nutzen ihrer Tätigkeit vor allen Dingen darin zu finden, daß sie die Eigenschaften der von ihnen geprüften Stoffe der Wahrheit entsprechend und so darstellen, daß der Gebrauchswert unparteiisch zum Ausdruck gebracht wird. Weil die soeben ausgesprochenen Grundsätze auch früher schon bestimmend für die Tätigkeit des Amtes waren und es auch für die Zukunft bleiben müssen, so ist es zweckmäßig, den Geschäftsfreunden des Amtes in einem gegenwärtigen Falle Rechenschaft darüber zu geben, welche Umstände es bewogen haben, ein Verfahren anzuwenden, welches die zu prüfenden Stoffe bei oberflächlicher Beurteilung wesentlich ungünstiger erscheinen läßt, als die bisher üblichen Verfahren.

Die Renard-Surcoufsche Wage mißt das Gewicht des durch den zu prüfenden Ballonstoff ausgetretenen Wasserstoffes, verringert um das Gewicht der dafür in das Gasgefäß von außen her eingetretenen Luft. Für die Bewertung eines Ballonstoffes mit Rücksicht auf

Gasdurchlässigkeit und für den Vergleich verschiedener Stoffe nach dieser Richtung hin kommt aber nicht dieser Gewichtsunterschied in Betracht, sondern das Gewicht des ausgetretenen Wasserstoffes (bzw. Leuchtgases). Dieses bedeutet einen Verlust an wertvollem Gas, welcher nach dem Verfahren von Heyn angenähert ermittelt wird. Die Renardsche Wage dagegen läßt diesen Verlust um den Betrag der durch den Ballonstoff zurückgetretenen Luft kleiner erscheinen. Es erscheint nicht berechtigt, diese verkleinerte Zahl als Maßstab für die Gasdurchlässigkeit zu wählen, da die zurückgetretene Luft den Auftrieb des im Ballon verbleibenden Gasrestes verschlechtert. Bei der Renardschen kann die in das Gasgefäß zurücktretende Luft noch einen anderen Fehler im Gefolge haben. Die Luft kann unmittelbar unterhalb der zu prüfenden Stoffprobe eine stagnierende Schicht mit geringem Wasserstoffgehalt (also geringem Teildruck des Wasserstoffs) bilden, so daß der Rest der Wasserstofffüllung des Gasgefäßes wegen dieser stagnierenden Gasschicht nicht voll zur Diffusion gelangen kann. Dies ist wiederum eine Fehlerquelle, welche den Gasverlust zu niedrig erscheinen läßt. Während der Diffusion auf der Renardschen Wage liegen sonst physikalisch unbestimmte und während des Versuches dauernd wechselnde physikalische Verhältnisse vor. Dies ist bei dem Verfahren von Heyn vermieden, da bei diesem dafür gesorgt ist, daß zu beiden Seiten der untersuchten Stoffprobe der Teildruck des Wasserstoffes während der ganzen Versuchsdauer unverändert erhalten wird. Fehler, die durch etwaige Undichtheit infolge mangelhafter Abdichtung zwischen Gasgefäß und Stoffscheibe vorkommen können, sind bei dem Verfahren von Heyn vermieden, da vor jedem Versuch die Dichtigkeit der Einspannstelle in einfacher Weise festgestellt werden kann. Bei der Renardschen Wage besteht diese Möglichkeit nicht ohne weiteres. Der durch solche Undichtheiten in der Einspannung bedingte Fehler läßt die Gasdurchlässigkeit zu hoch erscheinen. Bei dem Verfahren nach Heyn können verhältnismäßig kleine Stoffscheiben verwendet werden, die als Abfallteile des Stoffes bei der Zubereitung des Ballons entnommen werden können. Dadurch wird die Möglichkeit gegeben, ohne größere Aufwendung an Probematerial zu gleicher Zeit Bestimmungen an verschiedenen aus demselben Stoff ausgeschnittenen Stoffproben auszuführen. Dies ist besonders wichtig, weil dadurch ein Urteil über die Gleichmäßigkeit des Stoffes bezüglich der Gasdurchlässigkeit gewonnen werden kann. Die kleinen von Abfällen entnommenen Probescheiben für das Heynsche Verfahren erleichtern auch die spätere Nachprüfung von aus dem gebrauchten Ballon an verschiedenen Stellen entnommenen Stoffproben. Es kommt ja für einen Ballonstoff nicht nur auf den Grad der Gasdichtigkeit im ursprünglichen Zustand an, sondern auch darauf, ob sich diese Gasdichtigkeit während des Gebrauches mehr oder weniger stark ändert. So kann unter Umständen ein Ballonstoff von anfänglich größerer Durchlässigkeit der wertvollere sein gegenüber einem solchen von anfänglich geringerer Durchlässigkeit, wenn die Durchlässigkeit des ersteren im Laufe der Zeit und bei der Verwendung im Ballon weniger schnell zunimmt als bei dem letzteren. Aus den oben angegebenen Gründen muß die Zahl, welche die in 24 Stunden durch 1 qm des Stoffes durchgegangene Menge Wasserstoff in Litern angibt, bei der Renardschen Wage geringer sein als nach dem Heynschen Verfahren. Das ist natürlich bei der Aufstellung und Beurteilung von Lieferbedingungen zu berücksichtigen. Bei Prüfung von Ballonstoffen nach dem Heynschen Verfahren haben sich bis jetzt folgende Zahlen (Liter in 24 Stunden auf 1 qm Stoff) ergeben, wobei Zahlen von über 100 ausgeschieden sind, in der Annahme, daß sie nicht mehr einwandfreien Stoffen entsprechen: 12,2, 14,0, 15,9, 17,1, 17,7, 18,6, 20,2, 20,9, 22,3, 22,4, 23,2, 23,7, 24,5, 25,5, 26,0, 29,4, 47,9. Dies würde als Mittel 22,5 liefern. Die mitgeteilten Zahlen sollen nur einen vorläufigen Anhalt gewähren. Um zu einem Mittelwert zu gelangen, der für Lieferungsbedingungen Verwendung finden könnte, müßte die Zahl der Versuche erheblich vermehrt werden.

Die Einrichtungen zur Prüfung der Ballonstoffe auf Faserart, Festigkeit, Wetterbeständigkeit und Verhalten gegen Sonnenlicht und Feuchtigkeit waren bereits in der Abteilung für papier- und textiltechnische Prüfungen vorhanden. Ballonstoffe können also jetzt nach jeder Richtung geprüft werden. Ein mit den Luftschiffer-kreisen festgestellter Plan für eine große Untersuchung von Ballonstofftypen wurde in Angriff genommen, so daß es möglich werden wird, die Ergebnisse von vergleichenden Prüfungen dieser Art im kommenden Jahre vermutlich zu fördern. Bei dieser Gelegenheit wird es sich vielleicht auch ermöglichen lassen, die in Aussicht genommenen wissenschaftlichen Untersuchungen über mechanische Eigenschaften von Leichtmetallen, die ja für die Luftschiffahrt von besonderer Bedeutung sind, anzuschließen." Die Abteilung 4 für Metallographie erteilt Auskunft über den Apparat von E. Heyn. Man kann die Gasdichte von Ballonstoffen auch auf folgende Weise messen: Ein Kessel ist an seinem oberen Teil durch ein Stück des zu prüfenden Ballonstoffes abgeschlossen, der untere Teil des Kessels ist mit einer gekröpften langen Röhre verbunden, die mit Wasser gefüllt ist und an deren Ende man ein Vakuum erzeugt. Die Wassersäule sinkt dadurch und saugt die Luft aus dem Kessel heraus. Man schließt dann die Hähne und stellt nach 24 Stunden den Unterschied der Wasserstandshöhen fest. Wäre der Stoff absolut undurchlässig, so würde keine Veränderung eingetreten sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so tritt Luft durch das Gewebe in den Kessel ein, die Wassersäule steigt wieder, und daraus kann man die Menge der durchgelassenen Luft bestimmen. Auch bei der Renardschen Einrichtung kann man dieselbe Erscheinung der Durchbiegung feststellen, wie bei der Prüfungsvorrichtung für Plötzen. Man kann sich aber den bei Zylinderballonen herrschenden Verhältnissen dadurch nähern, daß man einen Kessel von 8 cm verwendet, statt einen solchen von 15 cm, so daß man eine geringere Durchbiegung erhält. Man kann überdies noch das Gewebe mit einem Metalldrahtnetz mit großer Maschenweite (8 mm) überdecken, das das Gewebe daran hindert, eine Kugelform anzunehmen, ohne daß dadurch die Gasdurchströmung gehindert würde. In manchen Werkstätten begnügt man sich damit, kleine Ballone aus dem zu prüfenden Ballonstoff herzustellen, sie mit Gas aufzufüllen und die Veränderung des Druckes innerhalb von 24 Stunden festzustellen. Diese Methode ist jedoch ziemlich ungenau. Zu erwähnen wäre schließlich noch die Methode von Henry. Der Apparat von Henry besteht aus zwei gläsernen Trichtern, die an ihrem weiten Ende gut aufeinander geschliffen sind und zwischen welche der zu untersuchende Stoff eingespannt wird. Der untere Trichter ist mit einem Gummischlauch mit einer gradierten Bürette verbunden und saugt auch das Gas an. Mittels eines Wasserreservoirs kann man den Stand des Wassers zum Druck im Trichter so regulieren, daß beim Durchdringen des Gases durch den Stoff sofort eine dem diffundierten Gase äquivalente Menge Wasser in die Bürette läuft. Henry verwendet als Flüssigkeit eine Chlorkalziumlösung vom spez. Gewicht 1,36, so daß 1 ccm Niveauunterschied in der Bürette dem Druck von 1 mm Quecksilber entspricht.

(Schluß folgt.)

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch, Berlin. (Fortsetzung.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Thomas Fawcett Craddock und John Thom in London	D. R.-Patent Nr. 51 554 (21. XI. 88.)	Holzpapier läßt man in einer eventuell mit Fleischöl verdickten Lösung von Nitrocellulose in einem Gemisch von gechlortem Essigester u. gechlortem Amylalkohol, die zur Herstellung einer plastischen Masse erfolgen, wodurch das Gewebe gut benetzt und weich; zu dem zu Blättern oder Platten aus streicht sie auf Gewebe auf oder hüllt damit Drähte ein. = Isoliermaterial für elektrische Leitungen.
Georg Eduard Heyl in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 60 162 (6. IV. 90.), brit. Patent Nr. 12 236/1889	Gemisch verschiedener, verharzter oxydierter Öle, Harze und Kohlenwasserstoffe = Isoliermasse.
Arno Ragner und Camillo Mühlmann in Dresden	D. R.-Patent Nr. 72 595 (21. II. 93.)	Zelluloid wird nach dem Formen an verschiedenen zu härtenden Stellen mit einem glühenden Körper berührt oder dem unmittelbaren Einfluß strahlender Wärme ausgesetzt = Isoliermasse.
Adolf Gustav Johann Goldschmidt und Filemon Ritter von Brunner in Wien	D. R.-P. Nr. 74 487 (8. II. 93.), österr. P. Nr. 43/370, schweiz. Pat. Nr. 7166, brit. Patent Nr. 3108/1893 und 11 561/1893	Gemisch von Schellack und Kolophonium o. dgl. wird gegebenenfalls unter Zusatz von Anthracen, Phenanthren oder Diskantenöl u. Anilinöl im geschlossenen Gefäß auf etwa 150° C erhitzt = Isoliermasse.
Franz Gustav Kleinsteuber in Pernroda (S. W.)	D. R.-Patent Nr. 81 381, brit. Patent Nr. 16 530/1894 und D. R.-Patent Nr. 87 673	Mischen und Eindampfen (Eindampfen) von Lösungen von Kopalsorten. Trocknen, Mahlen und Mischen mit vegetabilischen Fasern. Man kann auch die Kopalsorten direkt oder nach scharfer Isolierung mit Alkohol oder Lösungen in Alkohol verwend. = Hartgummiersatz.
August Fredrik Ackerman und Eric Wilhelm Kallmann in Stockholm	D. R.-Patent Nr. 85 219 (4. III. 95.)	Zellulose oder Baumwolle o. dgl. werden mit mit Schwefelsäure versetztem leichtem Öl (Kleinasalöl) unter Behandlung von Schwefel gelöst und es der teigartig gewordenen Masse wird Kautschuk, Guttapercha, Harz oder Fossile Harze zugefügt = Isoliermasse.
Adolph Gustav Johann Goldschmidt und Filemon Ritter von Brunner in Wien	D. R.-Patent Nr. 87 697 (31. V. 93.), Zusatz zum Patent Nr. 74 487, schweiz. Patent Nr. 13 074	Schellack wird bis zur Abscheidung der wässerigen und öligen Bestandteile erhitzt, damit er vulkanisierbar wird, ev. unter Zusatz von Anilinöl, Ozon, Kohlenwasserstoffen, Fetten od. Wachsen = Isoliermasse.
Ch. J. Geist in London	D. R.-Patent Nr. 92 065 (10. I. 96.) und 111 291 (29. X. 99.), österr. Patent Nr. 2031	In trocknenden Ölen wird eventuell nach vorherigem Erwärmen ein gereinigter Faserstoff eingetaucht, aus der in der Zentrifuge der größte Teil wieder abgeschleudert, so daß an den dadurch gelockerten Fasern nur ganz kleine Ölteilchen hängen bleiben, worauf man diese mittels hindurchgeführter Luft oxydiert, worauf man denselben Vorgang mehrere Male wiederholt und schließlich die so gewonnene oxydierte Ölmasse samt den Fasern zu nichtunverarbeitet = Wasserdichte für Dichtungs- und Isolierzwecke geeignete Masse.
Martin Alexander Lubisch in Breslau	D. R.-Patent Nr. 93 557 (13. X. 95.)	Häute werden mit erhitztem Öl oder Kohlenwasserstoffen behandelt = Isoliermaterial.
Dr. Albert Lessing in Nürnberg	D. R.-Patent Nr. 98 275 (23. XI. 96.)	Man führt Teer, Asphalt, Pech und ähnliche Naphtbildende Stoffe in Lösung über und scheidet aus dieser mechanisch, zuerst die in dieser suspendierten, unlöslichen und gut isolierenden Bestandteile ab, worauf man durch Abdestillieren des Lösungsmittels die löslichen und isolierend wirkenden Bestandteile für sich erhält = elektrisch isolierende Körper.
William Paleter in Baltimore	D. R.-Patent Nr. 102 589 (22. II. 98.)	Gluten wird mit fein pulverisierten Füllmitteln wie Kork o. dgl. vermischt und vor oder nach dem vollständigen Durchkneten erhitzt = Hartgummiersatz.
Karl Jaap, Adolf Brachen u. Adolf Kittel in Wien	D. R.-Patent Nr. 106 446 (4. XII. 98.), österr. Patent Nr. 102 146, brit. Patent Nr. 5755/1900	Gemisch von Kasein mit in Alkohol bzw. Terpentinöl gelösten Harzen (Mastix, Sandarak, Dammar) = Isoliermasse.
Burchard Martin in Borkstrow (Pom.).	D. R.-Patent Nr. 109 737 (17. XII. 98.)	Kieselsäurehaltige Stoffe werden in alkalischen Laugen gelöst mit Pflichtsporen (Kasein) gemischt, mit Säuren gefällt und der Niederschlag gepreßt und getrocknet = Plastische Masse.
Franz Gustav Kleinsteuber in Berlin-Pankow	D. R.-Patent Nr. 115 023 (5. VIII. 99.)	Harzlösung wird mit chlorierendem Holzöl versetzt = Isoliermasse.
W. Beiraly in München	D. R.-Patent Nr. 130 992 (9. VI. 1900)	Palmitinsaure Tonerde allein oder gemischt mit anderen Stoffen = Isolierstoff.
Dr. Fritz Bassenge in Amsterdam	D. R.-Patent Nr. 139 545 (20. IX. 02.)	Durch Erhitzen unter Luftabschluß von flüchtigen, übelriechenden, insbesondere schwefelhaltigen Verbindungen gereinigten Asphalt mischt man bei einer oberhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur innig mit Palmitinsäure unter Zusatz von Tonerdesalzlösung sowie von Alkali und Harz = Isoliermasse für elektrische und andere Zwecke.
Heinrich Thiemann in Stolp in Pommern	D. R.-Patent Nr. 160 094 (1. II. 03.) und Nr. 163 546 (25. VI. 04.)	Man setzt α- und β-Harz (aus Bernsteinabfällen gewonnen) anderen Harzen (Kopalharz) zu unter Zufügung von Bernsteinsäure = Bernsteinersatz.
V. Holzapfel in Falkenbach i. Schl.	D. R.-Patent Nr. 165 342 (25. II. 04.)	Faserhaltige Stoffe, besonders Baumwolle, werden mit Bleiweißharz (Teer, Kienöl usw.) zu einem Brei verrührt = Isoliermasse für Dampfrohre. Eventuell wird die Masse mit anderen Isolierstoffen, wie Kieselgur, Asbest, Teer oder Asphalt gemischt.
Pierre Lacollonge in Lyon	D. R.-Patent Nr. 165 168 (24. II. 04.)	Erhitzen einer Mischung von Steinkohlenteeröl, Cannelkohle od. Graphit unter Zusatz von Füllmitteln und Fibrinen = Kautschukersatz.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Jean Br[illegible] in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr 174468 (16. VIII 04)	Man läßt Acetylen auf [illegible] Hydroxyde oder Oxyde unter Druck in der Wärme einwirken = Isoliermaterial.
Joseph [illegible] in Philadelphia	D. R.-Patent Nr 179833 (7 II. 04), amerik. Patente Nr 761960, 761601 u. 761602	Entfettete und zerkleinerte Knochen oder Ossein [illegible] werden verwebt [illegible] oder zusammengepreßt [illegible]
K. Meyer-Zimmerli in Zürich	D. R.-Patent Nr 185546 (18 X. 04), österr. Patent Nr 30317, schweiz. Patent Nr 1[illegible]930	Mischung verarbeitet, Wachs, [illegible] animalischen oder mineralischen Ursprungs mit [illegible] Temperatur [illegible] oder [illegible] Harzen u. dgl. = Isoliermasse
[illegible] Gesellschaft m. b. H. in Berlin	D. R.-Patent Nr 1[illegible]134 (16 XII 05.)	Von Milchzucker befreites Kasein wird mit Säure gefällt, mit Formaldehyd gehärtet und mit Füllstoffen gemischt = Hartgummiersatz.
Firma B [illegible] Chem. Laboratorium Versuchsanstalten für Handel und Industrie in Zürich	D. R.-Patent Nr 191403 (27 X 05.)	Harz oder [illegible] werden mit [illegible] oder Harzsäure oder solche enthaltenden Stoffen auf 300° längere Zeit erhitzt = [illegible]
Joseph Kerr Hertter in Philadelphia	D. R.-Patent Nr. 197357 (7. 2. 05.)	Entfettete und entkalkte Knochen werden gewaschen, in einer Schlagmaschine zerkleinert und in einer Raffiniermaschine zu Fasern zerteilt = Isoliermaterial
F [illegible] & Co. in Berlin	D. R.-Patent Nr 201516 (15. III. 07)	Fettgares Leder wird am [illegible] mit einem Gemisch von [illegible] und verschiedenen Ölen bei höherer Temperatur versetzt, gemacht, getrocknet, paraffiniert = Lederersatz für elektrische Leitungen.
Alfred [illegible] in Neckargemünd, Baden	D. R.-Patent Nr 217036, franz. Patent Nr 365629 und Zusatz Nr 7064, schweiz. Patente Nr 36406 und 39097	Gegenstände werden in geschmolzenen oder gelösten Schwefel [illegible] eingetaucht und auf 130–400° erhitzt = [illegible]
Kurt [illegible] in Berlin und Rudolf Zimgel in Groß-Lichterfelde-Ost	D. R.-Patent Nr 214208 (12. IV 07)	Harz, Wachs und [illegible] mittel werden mit [illegible] gemischt = Hartgummiersatz.
B. [illegible] Chem. Labor. u. Versuchsanstalten für Handel und Industrie in Zürich Wollishofen	D. R.-Patent Nr 213471 (25. IV 06.)	Fett oder [illegible] werden mit [illegible] oder [illegible] auf 250–300° C erhitzt und [illegible] = [illegible] (Lack).
Arno [illegible] in Wien	D. R.-Patent Nr 247734 (22. VI 11.)	[illegible] werden 2—3 Stunden in offenen Gefäßen in Wasser gekocht, dann in kleine Stücke zerteilt, mit [illegible] gemischt und gepreßt = [illegible]
J [illegible] in Stuttgart	D. R.-Patent Nr. 257046 (14 II 11)	[illegible] wird mit Asphalt auf [illegible] verarbeitet, [illegible] werden beigemischt, es wird dann [illegible] der Kopale gegossen und unter Druck erkalten gelassen = [illegible] Masse
Charles H [illegible] in Cleveland (Ohio)	Amerik. Patent Nr 122[illegible]	Gemisch von Teer und [illegible] = Isoliermasse.
Thomas L. [illegible], Eugene F [illegible] in Providence	Amerik. Patent Nr 144794	Gemisch von [illegible] und Wachs = Isoliermaterial.
William W Jacques in Baltimore	Amerik. Patent Nr 227165 u. 231963	Gemisch von Wachs und [illegible] und [illegible] = Isoliermasse
A. A. [illegible] u. F. L. [illegible] in Brooklyn	Amerik. Patent Nr 230[illegible]	Gemisch von Asphalt, Paraffin [illegible] und Stearin = Isoliermasse.
Edward J. [illegible] in Washington	Amerik. Patent Nr 234995, 237663 und 237464	Oxydierte Kohlenwasserstoffe = Isoliermasse
F Borel in Cortaillod (Schweiz)	Amerik. Patent Nr 25[illegible]449	Verfestigtes Leinöl und [illegible] = Isoliermasse
R. S. Waring in Pittsburg und J. B. Hyde in New york	Amerik. Patent Nr 10350 (257049)	Mehrere Destillationsprodukte der [illegible] des Petroleums werden als Isoliermasse verwendet.
S. F. [illegible] in Newyork	Amerik. Patent Nr 274[illegible]	Gemisch von Harz oder Petroleum mit [illegible] = Isoliermasse.
D. B. [illegible] in Chicago	Amerik. Patent Nr 283014	Gemisch von [illegible] oder dgl. mit [illegible] oder [illegible] = Isoliermasse.
R. S. Waring in Pittsburg	Amerik. Patent Nr 284096	Asphalt oder andere Kohlenwasserstoffe werden durch Erhitzen vom Wasser befreit = Isoliermasse.
Fr [illegible] in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 284[illegible]	[illegible] von [illegible] Teer und [illegible] = Isoliermasse.
J B. Hyde in New york	Amerik. Patent Nr 290817	Mineralöl und [illegible] Stoff werden geschmolzen = Isoliermasse
J B. Hyde in New york	Amerik. Patent Nr 290[illegible]	[illegible] = Isoliermasse.
P. H. van der Weyde in New york	Amerik. Patent Nr 292770	Gemisch von [illegible] und [illegible] oder [illegible] = Isoliermasse.
J. [illegible] in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 294487	Gemisch aus [illegible], Leinöl und [illegible] = Isoliermasse.
A. Muirhead in Norwood (Engl.)	Amerik. Patent Nr 310957	Gemisch von Paraffin [illegible] oder dgl. und Guttapercha = Isoliermasse.
H. [illegible] in New Haven (Conn.)	Amerik. Patent Nr 314533	Gemisch von [illegible] Asphalt und [illegible] = Isoliermasse
J. L. Clark in Westminster Chambers (Engl.)	Amerik. Patent Nr 315233, brit. Patent Nr 3914/1883	Gemisch von oxydiertem Öl, Asphalt, Pech oder Bitumen = Isoliermasse.
P [illegible] in [illegible] N. J.	Amerik. Patent Nr 2[illegible]	Eine [illegible] wird zum Ueberziehen von Drähten verwendet und das flüchtige Lösungsmittel verdampft.
H. C. Spalding in Boston	Amerik. Patent Nr 327[illegible]	Gemisch von gekochtem Leinöl und rohem Terpentin = Isoliermaterial.
J. [illegible] in Brooklyn und J. Wolff in Hoboken N. J.	Amerik. Patent Nr 33[illegible]	[illegible] im Gemisch mit einem [illegible] = Isoliermasse.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
St. M. Allan in Duxbury	Amerik. Patent Nr. 337 180	Gemisch von Asphalt, Harz oder dgl., einem nicht flüchtigen Oel und vegetabilischen oder animalischen Fasern = Isoliermasse
J. W. Hassel u. P. Kiliand in Providence R. J.	Amerik. Patent Nr. 347 696	Oxydiniertes Leinöl oder dgl. = Isoliermittel
D. Brooks in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 358 082	Gemisch aus Harz und Harzöl = Isoliermasse.
S. H. Gilson in Salt Lake (Utah)	Amerik. Patent Nr. 367 026	Gemisch von Gilsonit, Oel, Fett und ev. Kautschuk = Isoliermasse.
J. Tatham in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 366 598	Gemisch von Harz und Baumwollsamenöl = Isoliermasse
A. Kondano in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 435 088, brit. Patent Nr. 8730/1890	Gemisch aus Asbest und Schellack = Isoliermasse
Th. A. Edison in Lewellyn Park N. J.	Amerik. Patent Nr. 438 309	Baumwolle wird mit Chlor behandelt = Isoliermasse
K. Pfleiderer in London	Amerik. Patent Nr. 461 066	Holzfaserstoff wird mit Naphthalin oder dgl. und Schellack gemischt = Isoliermasse
G. A. Cassel in London	Amerik. Patent Nr. 465 102, brit. Patent Nr. 14 594/1891	Gemisch aus Elfenbein, Tonerde, Sägemehl und Teer = Isoliermasse
A. Gentzsch in Wien	Amerik. Patent Nr. 518 453, brit. Patent Nr. 16 580/1893	Der Extrakt fossiler Harze (Dopplerit) wird mit Asphalt und Amber gemischt = Isoliermasse.
A. N. Ford in London	Amerik. Patent Nr. 530 347	Faserstoffe werden mit einem trocknenden Oel behandelt = Isolierstoff
P. A. Hansen in Kopenhagen	Amerik. Patent Nr. 6[illegible]26, brit. Patent Nr. 11 2[illegible]/1897	Gemisch aus Kaolin, Kautschuk, Asphalt und Füllmitteln = Isoliermasse
F. Longbottom in London	Amerik. Patent Nr. 616 498, brit. Patent Nr. 25 010/1897	Vegetabilische Fasern werden mit einem oxydierbaren Harz und einem nicht oxydierbaren Oel imprägniert, erhitzt und oxydiert = Isoliermasse
R. Peel in Johnstown	Amerik. Patent Nr. 611 607	Asphalt und Oel werden gemischt = Isolierflüssigkeit.
A. Smith in London	Amerik. Patent Nr. 643 010	Man mischt Formaldehyd, Maldyglidol [illegible], Bakelit (Gas) und [illegible] = Isoliermasse.
W. J. Cortner in London	Amerik. Patent Nr. 648 951 und 654 952, brit. Patent Nr. 13 544/1899	Rohfaser wird in eine Schwefelsäure in wasserstoffhaltiges übergeführt und diese mit Oel, Harz, Gummi oder dgl. gemischt = Isoliermasse
Charles P. Steinmetz in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 714 384, brit. Patent Nr. 21 294/1900	Lösung von Zelluloid in Kaolinlösung = Flüssigkeit für isolierende Ueberzüge.
Otto Hartmann in Köln a. Rh.	Amerik. Patent Nr. 671 989	Gemisch aus Asphalt und Paraffinöl = Kabelisolationsmaterial.
Julius de Lang in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 687 131	Kohlenharz und Zellulosemasse zur Herstellung von Isolierstoff
W. E. Cland und George H. Kegley	Amerik. Patent Nr. 682 217 und 718 598	Alkylenoxyd enthaltende Pyroxylinlösung = Flüssigkeit für isolierende Ueberzüge
E. Thomson in Swampscott und J. G. Callan in Lynn (Mass.)	Amerik. Patent Nr. 698 127 und Nr. 11 897, brit. Patent Nr. 22 841/1909	Zelluloseacetat = Isoliermittel.
A. Gentzsch in Wien	Amerik. Patent Nr. 698 363	Gemisch von Kautschuk und einem vegetabilischen Wachs = Isoliermasse.
P. Dressing in Plaistead (Engl.)	Amerik. Patent Nr. 701 613, brit. Patent Nr. 8379/1900	Kopalharz wird mit geschmolzenem Anthracen gemischt = Isoliermasse
J. Kessner und A. Cohen in Amsterdam	Amerik. Patent Nr. 653 757	Asphalt wird mit Petroleum und Tonerdeacetat, Aldehyd und Harz gemischt und erhitzt = Isoliermasse
L. M. Randolph in Newark N. J.	Amerik. Patent Nr. 709 238	Pflanzenfaserstoffe werden erhitzt = Isolierstoff
J. C. Lewis in Brookline (Mass.)	Amerik. Patent Nr. 718 900	Zelluloidlösung = Isoliermittel.
J. G. Callan in Lynn (Mass.)	Amerik. Patent Nr. 792 001	Kollodium als Isoliermittel
S. C. Jennings in Allegheny	Amerik. Patent Nr. 808 113	Gemisch von Mehl, Kopalharz, Tonerde, Farbstoffen = Isoliermasse
A. H. Whipple in Chicago	Amerik. Patent Nr. 851 001	Kollodiumlösung zum Ueberziehen von Isolierkörpern.
J. A. Dodds in Pittsburg	Amerik. Patent Nr. 860 454	Asphaltlösung als Isolierlack.
J. W. Pasek in Newgord	Amerik. Patent Nr. 893 038, brit. Patent Nr. 16 582/1908, franz. Patent Nr. 390 118	Gemisch aus Rizinusöl, einem löslichen Gummi und einem Chlorderivat = Isoliermasse.
H. H. Ragley in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 904 308	Gewebe wird imprägniert mit Pech, Leinöl und Kohlenwasserstoffen = Isolierstoff
W. R. Whitney in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 933 220	Kolloidale Kopallösung = Isoliermittel
W. A. Phillips und P. Herzfeld in London	Amerik. Patent Nr. 941 910, franz. Patent Nr. 390 840, brit. Patent Nr. 13 962/1907	Oliven- und Kleieöl werden gemischt, erhitzt, Luft durchgeblasen und mit einem Kohlenwasserstoff gemischt = Isoliermittel.
C. Mijnssen in Wilmersdorf-Berlin	Amerik. Patent Nr. 1 006 154	Zwei durch ein Bindemittel zusammengehaltene Lagen von Acetylzellulose = Isolierstoff
W. Parkinson, Fitzroy Square und G. G. Tanby	Brit. Patent Nr. 835/1858	Gummi, Guttapercha oder Balata werden mit Asbest und Naphthalin gemischt = Isoliermasse
E. W. Bundingesale in Newport	Brit. Patent Nr. 851/1877	Papier oder Pergament als Isolierstoff
W. R. Lake in London	Brit. Patent Nr. 36/1878 und 9764/1885	Vegetabilisches Oel wird gemischt mit Teer oder Schwefel oder Metallsulfiden (Antimonsulfid) = Isoliermasse
A. R. Leaud u. E. Terrial in London	Brit. Patent Nr. 9986/1886	Gemisch von Zucker, Mehl (Malzmehl), Stärke, Eiweiß = Isoliermasse.
[illegible] in Worcestershire	Brit. Patent Nr. 4850/1890 und 9565/1894	Gemisch von Schellack und Baumwolle = Isoliermasse.
A. N. Ford in Regents Park (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 1111[illegible]/1890	Fasern werden mit Leinöl behandelt, oxydiert und mit Guttapercha oder Kautschuk gemischt = Isoliermasse

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Verwendungsmöglichkeiten der Kunstseide in der Seidenstoff- und Samtindustrie. (L. B. in Ostasiatische Wollen- und Leinenindustrie vom 16 IX 16 3 Seite 240/1). Nach langen Versuchen sind neuerdings hervorragende Verbesserungen beim Spinnen der Kunstseide gelungen. Nachdem die anfängliche Ungleichmäßigkeit der Fadens, die bald dünn, bald dick wurde und daher für glatte Bindungen ungeeignet war, Abänderung erfuhr und ein regelmäßiger glatter Faden geliefert wurde, stellte sich eine neue Schwierigkeit ein. Der Faden lief sich vom Strang am schlecht auf Kreuzspulen abwinden. Erst nach längerem Suchen gelang es, die Ursache aufzufinden. Die Haspelung der Stränge des künstlichen Produktes war nicht egal genug und nach verfehlten Prinzipien gemacht. Da die Kunstseidespinner von der notwendigen Gleichmäßigkeit der Haspellänge für Trame, besonders Seidenstoff, nicht unterrichtet waren, lief der Haspel in demselben Rhythmus, dass dieser bald länger. Außerdem waren die einzelnen Strängchen viel zu dick und so ergab sich der große Übelstand, daß der Kunstseidestrang sich durcheinanderzog und statt vom Anfang an bis zum Ende ein wirklich glatt auf die Rolle zu laufen zu einem Durcheinander wurde. Nach Beseitigung dieser Übelstände war die Kunstseide als Schuß für eine Reihe Artikel in der Seidenindustrie zu brauchen. Dagegen standen ihrer Verwendung als Kette noch viele Übelstände entgegen, nur Gewebe mit groben Bindungen ließen sich daraus herstellen. Diese Arten waren unmöglich. Die Gefahr lag darin, daß der Faden zu lose war und sich im Webgeschirr (Kamm und Blatt) abscheuerte, also dem Weben nicht standhielt. Jedoch wird diese Schwierigkeit dann als überwunden gelten. Auf zweifache Art hat man versucht, dem Faden größere Festigkeit zu geben. Bei der ersten Art bekam man ähnliche Schappenstruktur an, und bei der Schappe ist der Vorgang vom Verarbeiten der Kette zu lösen, daher nennt man die gewonnene Schappe Gezwirnte Kunstseide; sie ist für die Kette gut zu verwenden. Bei der zweiten Art handelt es sich um eine Glättung des einzelnen, angezwirnten Fadens, eine Art Appretur. Diese Art hat den Vorzug der größeren Billigkeit. Das Zwirnen kommt in Wegfall und der Faden dient als künstlich fertiges Gespinst verwendet werden. Die Kunstseide als Kette zu verwenden ist jetzt gelungen. Durch ein Blatt von ungefähr 22 Stäben pro Zentimeter werden durchgängig Muster gewebt und zwar ohne Fadenbrüche und ohne abgescheuerte Stellen an den Kettenfäden, sogar Versuche in glattem Taffet sind gelungen. Für die Verwendungsmöglichkeit der Kunstseide eröffnet sich so ein weiter Ausblick in Aussicht, daß dies die ersten Stoffe sind, die ganz aus Kunstseide bestehen. Für Konfektionsstoffe z. B. dürfte man jetzt Gewebe in Cannelé wie Serge, Armure usw. aus Kunstseide direkt mit Kreuzung aus dem künstlichen Produkt mit ganz ähnlichem Griff und mehr Glanz herstellen als zurzeit in Halbseide mit baumwollener Kette. Auch Gewebe für die Futterbranche sind jetzt ganz aus Kunstseide mit Erfolg auf den Markt gekommen, Stoffe eignen sich besonders gut für Siegelbindungen. Für die Färberei ist zu erwarten, dass künftig die Kunstseide färben zu können, wenn man die Seide in die Färberei gibt. Das geschieht zurzeit nicht, weil das Seidenmaterial fehlt und weil die Verwendung das für seine Zwecke am besten passende Material gefunden hat. Bei der heute sehr großen Zahl von Kunstseidesorten ist es nicht leicht, das Richtige zu treffen, weil fast jedes Fabrikat andere Eigenschaften zeigt. So ist z. B. Kunstseide, die für Posamenten- oder Besatzartikel geeignet sein mag, für Seidenstoffe nicht zu gebrauchen. Hierbei ist entscheidend, wie lange sich die Egalität des Fadens, wie die sonstige Struktur ebensoweit beansprucht. Mißerfolge solche Vorsicht beim Einkaufen des Rohmaterials. Vielfach ist die Ansicht verbreitet, daß mit Kunstseide trammierte Stoffe beim Weben stark ausgeben oder schwieriger werden. Dies ist nur der Fall, wenn den Kanten nicht die nötige Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Es ist natürlich, daß bei großem Schadenanteil welcher Kunstseide bereits nicht, sind die Kanten vorzuarbeiten. Hier muß die gewissenhafte Sorgfalt angewendet werden, um ein tadelloses Stück Ware zu erhalten. Eine weitere wichtige Frage ist, ob der Kunstseidefaden ebenso auf Volumen im fertigen Gewebe dasselbe liefert wie echte Seide, d. h. bei gleichem Titer denselben Raum einnimmt. Hier muß bemerkt werden, daß bei gleichem Titer die Kunstseide mehr Volumen also Umfang des Fadens liefert. Man kann darauf rechnen, daß Kunstseide etwa 10% weniger Volumen liefert als echte Seide. Bezüglich des Titers ist sie so gestellt, daß man statt 10 Deniers anderer Seide 40 Deniers Kunstseide verwenden muß, um die gleiche Wirkung zu erzielen. Man hat also bei Kunstseide etwa 15% zu rechnen. Diese Angaben beziehen sich auf unbeschwerte echte Seide. Nimmt man beschwerte echte Seide, so gestaltet sich die Rechnung für Konfektionsstoffe die Sache etwa wie folgt: Man rechnet bei den erwähnten Stoffen gewöhnlich Canton Trame 20/22 Den usw., sagen wir im Durchschnitt 35 Deniers, zweifach eingeschlagen, so ... Den und dazu kommt eine Beschwerung von 50%, was einen Titer von 35 Den gleichkommt. Wir haben also 70+35 Deniers in echter Seide, müssen also in Kunstseide, die unbeschwert bleibt, einen Titer von 105 Deniers nehmen. In der Tat wird die genannte Seide wenigstens in der Konfektionsstoffindustrie am meisten für den Einschlag gebraucht. Wie sehr sich das Verwenden des künstlichen Produktes gelohnt wird, hängt in erster Linie von dem Produkt ab, das eingestellt werden soll. Ist z. B. Japantrame durch Kunstseide zu ersetzen, so wird der Preisunterschied in der Ware weit größer sein als bei Cantontrame, denn Japantrame ist immer das Kilo 4 Mk. höher im Preis als Cantontrame. Man kann rechnen, daß man bei 25 Schuß auf den Zentimeter bei 50 Zentimeter Breite der Ware 14 bis 17 Pfg. pro Meter spart bei einem Stoffe, welcher vielleicht das Meter 2,50 M Verkaufswert hat. Übrigens ist es schwierig, die Beschwerung in Deniers umzurechnen, denn jede Seidensorte zeigt bei der Beschwerung andere Eigenschaften. Es handelt sich also um Japanseide am besten. Will man sie durch Kunstseide ersetzen, so muß man bei der letzteren einen größeren Titer nehmen, als wenn man Canton ersetzen will; letztere sind am schlechtesten. Noch vor ein paar Jahren hätte niemand geglaubt, daß man das künstliche Produkt so weit bringen würde, daß es als Flor für Plüsch und Sammete dienen kann. Die Sprödigkeit des Materials war vor kurzer Zeit noch zu stark, daß alle Versuche als Flor für Sammet fehlschlugen. Wohl wurde Kunstseide schon seit längerer Zeit als Stickschuß verwandt bei gemusterten Sammeten, besonders für Sammetwesten. Der letzte entscheidende Schritt geschah aber vor etwa 1½ Jahren, als man zuerst gelungene Versuche mit Kunstseide als Flor herausbrachte. Auch bei der Plüschfabrikation ist in erster Linie die Haftfähigkeit des Materials maßgebend. Von den etwa 30 Kunstseidefabriken sind nur wenige, die wirklich brauchbares Material für Seidenstoffe und Sammete liefern. Auf den Preis kommt man dabei nicht schnell, selbst 2 Mk. Unterschied pro Kilogramm werden leicht durch die größere Leistungsfähigkeit herausgeholt. Ist das richtige Material herausgefunden, so macht die Färberei noch Schwierigkeiten. Der Färber, der gut Kunstseide für Stoffe färbt, braucht noch lange nicht im Sammet bewältigen zu können. Von der tadellosen Färbung hängt bei Sammet noch viel mehr ab als bei Stoff, wie Sammet später in der Appretur immer eine Nachbehandlung erfordert, während dies bei Stoff nicht nötig ist. Es ist hier dem letzten entgegengekommen, daß nun geringe Qualitäten in Plüsch mit durchschnittenem Flor hergestellt werden könnten. Bei geeignetem Material und sorgfältiger Arbeit kann man auch bessere Qualitäten mit dicht eingestelltem Flor ganz gut machen. So ist die erste künstliche Beige- und Modefarben gelungen jetzt. Endlich ist hervorzuheben, daß man auch auf Sammet mit der Kunstseide nicht so weit gehen darf. Hauptsächlich Artikel für den Export eignen sich für die Fabrikation, minder Sammet aus Kunstseide für Bettvorlagen, zu welchem Sammete aus Kunstseide zu benutzen sind, den bisherigen Beobachtungen nach intakt erscheinen; denn Kunstprodukt sind eben Grenzen gezogen, die ohne Gefährdung des Fabrikationsbetriebes nicht überschritten werden dürfen. S.

W. Schmitz. Der sogenannte „unlösliche" Bestandteil des Kautschuks und seine Isolierung. (Gummiztg. 27 S. 1085—1087, 1131—1133 1912.)

Im Anschluß an die Arbeit von Beadle und Stevens (Kolloid-Zeitschr. XI 61, 1912) schildert der Verfasser zunächst die Geschichte der Forschung, die sich mit dem sogenannten „unlöslichen" Anteile des Kautschuks beschäftigt. Sodann bespricht er eingehend die Arbeiten von Spence über den gleichen Gegenstand. Nach der vom Verfasser (Gummiztg. 26 S. 1374, 1912) angegebenen Trennungsmethode der „unlöslichen Anteile" vom Kautschukkohlenwasserstoff mittels Ätzkali gelang es W. Schmitz, das Protein ohne jede Kautschukbeimengung zu isolieren. Er konnte feststellen, daß der Stickstoffgehalt desselben, im Gegensatz zu den bisherigen Angaben (5,4—7 pCt.), tatsächlich 13,8—16 pCt. beträgt und daß also wahrscheinlich gar kein Grund vorliegt, den Proteinen des Parakautschuks eine so sehr komplizierte Theorie wie bisher üblich unterzulegen. Das von allem Kautschukkohlenwasserstoff befreite Protein stellt im getrockneten Zustand ein amorphes, dunkelbraun gefärbtes Pulver dar, das auch beim ersten Benetzen mit Celloform weiter schwillt und andere dem Kautschuk zugehörige Reaktionen aufweist. Das Kali per löst sich beim schwachen Erwärmen in Spreemetiger NaOH mit dunkler bis dunkelbrauner Farbe fast ohne Rückstand und läßt beim Ansäuern braun amorph aus, während die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wieder farblos und wasserklar wird. Im weiteren bespricht sodann der Verfasser die Bedeutung der „unlöslichen Anteile" für die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks.

Beitrag über die Ursache des Klebrigwerdens und Nachdunkelns von Rohkautschuk (Gummiztg. 27, S. 1239 1912).

Es kommen Ballen in den Handel, die die Anforderung wohl hart fast ganz haltbar, auch getrocknet sind, aber mehr Wasser enthalten und sehr weich sind. Schneidet man solche Stücke durch, so kann man merkwürdige Reaktion feststellen. Bringt man solchen Kautschuk in heißes Wasser, so wird er fast schmierig und das Wasser wird trübe. Wird dieser Kautschuk dann gründlich gewaschen und sorgfältig getrocknet, so bleibt er normal. Wird aber ein Teil nicht sorgfältig gewaschen, so wird er weich und klebrig. Daraus läßt sich wohl der Schluß ziehen, daß bei sorgfältig gewaschenem Kautschuk die letzten geringen Säuremengen durch die im Wasser befindlichen Kalksalze neutralisiert werden, während im entgegengesetzten Falle freie Säure im Rohkautschuk verbleibt, bei der Trocknung sich konzentriert und so den Rohkautschuk ungünstig beeinflußt. Aus diesem Grunde ist die Beschaffenheit des Wassers nicht gleichgültig. Oft kommt auch Kautschuk in Fellen in den

Handel, der nicht trocken ist. Nach Versuchen des Verfassers gibt es aber keinen Rohkautschuk, der frei von Mikroorganismen ist. Rohkautschuk ist bis zum letzten Grad mit Mikroorganismen durchsetzt, die gegen Hitze, Kälte und Chemikalien sehr widerstandsfähig sind und unter geeigneten Verhältnissen imstande sind, Rohkautschuk völlig abzubauen. Da nun im Rohkautschuk farbbildende und säurebildende Bakterien vorkommen, Wasser aber zur Lebensfähigkeit erforderlich ist, so ergibt sich die Wichtigkeit des Trocknens für Rohkautschuk von selbst. Wenn vom Kautschuk die Zahl leicht erreicht ist, sind bei der jetzigen Arbeitsweise für feuchte Kautschuke, Waschen und Trocknen in Fellen, die denkbar besten Bedingungen für die Mikroorganismen durch Wärme, Luft, Wasser und eine große Oberfläche geboten.

Heinrich Loewen: Ueber die Löslichkeit von Schwefel in Kautschuk (Gummiztg. 27 S. 1401—1402, 1913).

Der Verfasser stellte mikroskopische Untersuchungen zur Klärung dieser Frage an. Er benutzte ein Zeiß'sches Mikroskop und fand Objektiv „D“ und Okular „4“ völlig ausreichend. Sehr vorteilhaft erwies sich die Dunkelfeldbeleuchtung mittels des Paraboloidkondensors. Die Vulkanisationsversuche wurden zwischen Deckglas und Objektträger vorgenommen. Die Präparate wurden folgendermaßen angefertigt: Man bringt ein kleines Bröckchen Kautschuk-Schwefelmischung auf den Objektträger, deckt ein Deckglas darauf und preßt dieses bei mäßiger Wärme, etwa 50°, fest auf, so daß der Kautschuk zu einem ganz flachen Tropfen gedrückt wird. Dann erhitzt man, unter Anwendung von mechanischem Druck oder frei, das ganze Präparat in einem gewöhnlichen Laboratoriums-Trockenschrank auf die gewünschte Temperatur, meist 135—140°. Läßt man die Wärme nur kurz einwirken und bringt das Präparat unter das Mikroskop, so sieht man, daß der Schwefel geschmolzen ist und das Präparat in größeren und kleineren Tröpfchen oder Bläschen erfüllt. Setzt man das Erwärmen länger fort, etwa 20—30 Minuten, so erscheint das Präparat beim Herausnehmen aus dem Ofen klar. Läßt man es erkalten, so bemerkt man mit bloßem Auge alsbald eine Trübung. Betrachtet man das Objekt noch warm unter dem Mikroskop, so erscheint es noch völlig klar. Beim Abkühlen sieht man mehr oder weniger zahlreiche größere und kleinere Tröpfchen von unterkühltem Schwefel auf. Als solcher erwiesen sie sich unzweifelhaft, da der Inhalt sich nach einiger Zeit von selbst einsetzenden Kristallisation. Die Erscheinung zeigt, an der Annahme, daß Schwefel in der Hitze im Kautschuk wesentlich leichter löslich ist als bei niederer Temperatur. Der Verfasser unternahm nun Versuche, um festzustellen, daß der Schwefel im Kautschuk wirklich molekular, nicht kolloidal gelöst ist und kam zu der Ueberzeugung, daß es sich um echte Lösungen handelt. Dies widerspricht aber der wiederholt geäußerten Ansicht, daß beim Vulkanisationsprozeß wenigstens im Anfangsstadium Absorptionserscheinungen eine Rolle spielen, da in echter Lösung Oberflächen und somit Oberflächen-Reaktionen nicht denkbar sind, falls man nicht Absorption an die „Oberfläche der Moleküle“ annehmen würde, welcher Gedanke zur Verwirrung aller Vorstellungen über Lösung und chemische Reaktion führen würde.

E. Stern: Vulkanisation des Kautschuks und Strahlungsenergie (Gummiztg. 27 S. 1849, 1913).

C. Henriot hatte in einer Veröffentlichung (Kolloidzeitschr. XII S. 192, 1913) festgestellt, daß clasterische Kautschuk unter der Einwirkung ultravioletter Strahlen depolymerisiert wird und daß andererseits unter der gleichen Wirkung Vulkanisation, d. h. die Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefel stattfindet. Ultraviolette Strahlen müssen aber unbedingt in den chemisch zu beeinflussenden System eindringen, damit die gewünschte Reaktion in allen Teilen des Systems gleichmäßig eintritt. Ist das System getrübt oder fest, so bleibt die Wirkung dieser Strahlengattung auf die äußerste Oberfläche beschränkt, da letztere schon die wirksame Strahlung so gut wie vollständig absorbiert. In dem von Henriot beobachteten Falle kann es sich nach Ansicht des Verfassers, soweit nicht Erwärmung in Betracht kommt, nur um eine Vulkanisation an der äußersten Oberfläche handeln, die vielleicht zur Vulkanisation dünner Flächen wie Ballonstoffe verwendbar ist. Man darf aber nicht vergessen, daß die photochemische Energieumwandlung sehr ungünstig liegt. Praktisch anwendbar dürfte die Strahlungsvulkanisation nach den Ausführungen des Verfassers nur für Vulkanisation in klarer Kautschuk-Schwefellösung sein. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Röntgenstrahlung und der Strahlung radioaktiver Stoffe, da die Strahlengruppen aussenden, die stark durchdringend wirken. Der Verfasser schlägt daher vor, die Vulkanisation unter der Einwirkung dieser Strahlenarten zu studieren.

W. Schmitz: Beiträge zur direkten volumetrischen Bestimmung des Kautschuks mittels Brom (Gummiztg. 27 S. 1342 bis 1343, 1913).

In einer Arbeit hatte Vaubel (Gummiztg. 26 S. 1879, 1912) ein Verfahren zur direkten Bestimmung der Kautschuks veröffentlicht, das sich auf der Wechselwirkung von $KBrO_3$ mit KBr in salzsaurer Lösung gründet und durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$KBrO_3 = KBr + 3O$$
$$3O + 6HCl = 3H_2O + 3Cl_2$$
$$3Cl_2 + 6KBr = 6KCl + 3Br_2$$
$$KBrO_3 + 6HCl + 5KBr = 3H_2O + 6KCl + 3Br_2$$

Das im status nascens freiwerdende Brom bewirkt die Bromierung des Kautschuks und der Ueberschuß an Brom wird dann mit Thiosulfat zurücktitriert und somit das gebundene Brom bestimmt. Vaubel verwendete nun bei diesem Verfahren Tetrachlorkohlenstoff als Kautschuklösungsmittel. Dieser hat aber den Nachteil, daß der Kautschuk nicht vollständig gelöst wird und dieser Umstand zu sehr schwankenden Resultaten bei der Ausführung der Bestimmung führen kann. Wesentlich vorteilhafter erwies sich nach den Versuchen des Verfassers das Tetrachloräthan, da es gestattet, auch schwerlösliche Kautschuksorten vollständig in Lösung zu bringen und diese Lösungen von Beimischungen, die sich der Kautschuksubstanz nicht zu tun haben, zu trennen. Durch Abänderungen des Vaubelschen Verfahrens, die in der Originalarbeit eingehend beschrieben sind, und durch Verwendung von Tetrachloräthan als Kautschuklösungsmittel gelangte W. Schmitz zu einem Verfahren, das bei bedingungsgleichen Versuchen gute Uebereinstimmung ergab.

Einiges von der Fabrikation der Flaschenscheiben (Gummiztg. 27 S. 1051—1054, 1914).

Pneumatik-Füllmassen (Gummiztg. 27 S. 1054—1055, 1913).

Seit Jahren bemüht sich man auch darum, für die Luftbereifung, die die durch Reifenpannen bekannten Nachteile hat, einen Ersatz zu finden und kam so darauf, elastische Füllmassen zu verwenden. Die Fabrikation derartiger Füllmassen geschieht in folgender Weise: Durch Wärme flüssig gemachte Gelatine wird unter Zusatz von dem getrockneten Kampfer in Rührwerke gebracht, etwas Schmelz zugegeben und das ganze zu einer schaumigen Masse verrührt. Dann wird ein Härtungsmittel wie Formaldehyd, Chromverbindungen, Gerbsäure etc. zugesetzt und nun ist die Masse zum Füllen des Reifens bereit. In den zu füllenden Auto-Luftschlauch setzt man ein zweites Ventil ein, legt ihn auf eine sogenannte Gießfelge, darüber den Deckel und preßt durch das eine Ventil die aus dem Rührwerk kommende warme schaumige Masse in den Schlauch, während gleichzeitig durch das zweite Ventil Luft unter gewissem Drucke hineingeführt wird. Dann erhält man die Füllung als Die Elastizität wird dadurch erzielt, daß die Blasen der schaumigen Masse sich mit der gleichzeitig eingeführten Luft füllen. Die Masse stellt also nach dem Erkalten ein Lager von Luftbläschen in der Art eines festen Schwammes dar. Derartige Füllungen führen aber aus den im Original angeführten Gründen zu einem vorzeitigen Verschleiß der Bereifung.

Transparent-Sauger (Gummiztg. 27 S. 1034—1035, 1913). Angaben über die Fabrikation derartiger Sauger.

Speckgummi (Gummiztg. 27 S. 1094—1095, 1913). Angaben über die Fabrikation dieser weichen Masse, die zum Radieren besonders für Kohle und Kreide etc. und Verwendung findet.

Das Zusammensetzen der Schläuche mit Einlagen in großen Längen (Gummiztg. 27 S. 1144—1136).

Drehen von Hartgummi und ähnlichen Materialien auf der Drehbank (Gummiztg. 27 S. 1176—1177, 1914).

Die Fabrikation von Gummifäden (Gummiztg. 27 S. 1252 bis 1253, 1913).

Die Wiedergewinnung von Gummilösungsmitteln bei der Gummierung von Geweben (Gummiztg. 27 S. 1350—1351, 1914).

Einiges über Pneumatikreparaturen (Gummiztg. 27 S. 1440 bis 1441, 1913).

W. Vaubel: Zur Kenntnis der Faktis (Gummiztg. 27 S. 1394 bis 1395, 1913).

Auf Grund der Untersuchung einer größeren Anzahl von Faktis kommt der Verfasser hinsichtlich ihrer Beurteilung zu folgenden Schlüssen: Neben der Bestimmung der anorganischen Bestandteile sowie des Schwefel- und Chlorgehaltes und der Ermittelung der Verseifungs- und Säurezahl ist für die Beurteilung des Faktis hauptsächlich die Ermittelung der Bromzahl und der ev. frei vorhandenen oder leichter oxydierbaren Schwefels von Wichtigkeit. Die direkte Bestimmung der Jodzahl scheint wenig Wert zu haben. Auf die Identität der zur Herstellung des Faktis verwendeten Materialien kann aus diesen Bestimmungen nur mit großer Vorsicht geschlossen werden.

M. Jacobi: Die Verarbeitung des Zelluloids. Die Malerei (Die Zelluloidindustrie, Beilage der Gummiztg. 13 S. 117—118, 1913).

M. Jacobi: Die Spritzmalerei des Zelluloids (Die Zelluloidindustrie, Beilage der Gummiztg. 13 S. 144—126, 1914).

Einiges aus der Praxis der Kammfabrikation. Ueber das Schneiden der Kämme und das Dampfverfahren (Die Zelluloidindustrie, Beilage der Gummiztg. 13 S. 141—133 und 139—141, 1914).

Die Verwendung von Elektrizität in der Kautschukindustrie (India Rubber Journal 45 S. 787 u. f. 1913).

C. C. Falagasse, E. H. Bayner und M. Blumer: Prüfung von Ebonit für elektrische Zwecke (India Rubber Journal 45, S. 821—826, 1914).

R. de Fleury: Der Rohkautschuk (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10 S. 1471—7083, 1914).

R. de Fleury: Der Dampf in der Kautschukindustrie (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10 S. 7243 u. f., 1914).

Die Gewebe für die Luftschiffahrt (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10 S. 7281 u. f., 1913).

G. Hoeseg: Ueber die Prüfung der Luftdurchlässigkeit von Geweben. (Technische Rundschau Nr. 14).

Wasserdicht imprägnierte Gewebe werden gebraucht zur Bedeckung von — für kurze Zeit zu errichtende — Hallen, zur Herstellung von Zelten, Bedeckung empfindlicher Güter etc. etc. Die

neueste Zeit hat den wasserdichten Geweben durch Verwendung bei Luftschiffhüllen oder Flugzeugbespannungen ein weiteres Anwendungsgebiet gebracht, da hierfür diese Gewebe wegen ihr geringeren Wasseraufnahme und der dadurch erreichten Minderbelastung des Fahrzeuges bei Regen gegenüber nicht imprägnierten Stoffen besonders geeignet erscheinen. Ein sehr wichtiges Kapitel bilden endlich die Verwendung wasserdicht imprägnierter Gewebe zu Bekleidungszwecken, z. B. für Grubenarbeiteranzüge, Seemannsbekleidung, Umhänge für Schutzleute, Gärtner, Kutscher, Radfahrer etc. etc. Bei all diesen Verwendungszwecken handelt man Imprägnierungsverfahren, die ein möglichst vollkommenes Verschließen der Vandlaben der Gewebeporen bewirken z. B. Aufstriche von Gummi, Teer- oder Paraffinlösungen, Behandlungen mit ausgefällter Tonerde oder Kupferoxydammoniak, neuerdings auch Imprägnierungen mit Viskose und Zelluloselösungen.

Neuerdings hat sich nun ein Bedürfnis nach Imprägnierungsverfahren geltend gemacht, welche die Porosität des Gewebes nicht aufheben. Militär, Forstleute, Zollbeamte und Touristen wollen statt besonderer Schutzumhänge Kleider, die auch bei trockenem Wetter getragen werden, aber doch bei Wetterumschlägen einen gewissen Schutz gewähren und dabei aus hygienischen Rücksichten doch noch porös genug sind, um die unbehinderten Verdunsten der natürlichen Hautausdünstungen zuzulassen. Die Imprägnierungstechnik mußte deshalb auch neue Verfahren suchen, die — wenigstens einigermaßen — wasserdicht machen, ohne die ursprüngliche Porosität der Gewebe zu verringern. Derartige Verfahren, welche den Geweben nur wasserabstoßende Eigenschaften verleihen, interessieren sich auch unsere Armee- und Marineverwaltungen. Autor behandelt nun die Prüfung der Luftdurchlässigkeit und die dabei zu beachtenden Punkte. — Die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit dürfte man gewöhnlich so vor daß eine Scheibe des zu prüfenden Gewebes über die Öffnung eines zweckdienlich gebauten Gefäßes gespannt wird, das mit einem Experimentiergasmesser in Verbindung steht. Letzterer wird an einer Saugpumpe angeschlossen, bei deren Betrieb dann in den zwischen Pumpe und Stoffscheibe gelegenen Räumen oder Leitungen ein Unterdruck erzeugt wird. Die auf der anderen Seite der Stoffscheibe befindliche unter Atmosphärendruck stehende Luft ist bestrebt einen Ausgleich der Druckunterschiede herbeizuführen, infolgedessen findet, wie das Durchlässigkeit des Gewebes entsprechender Durchgang von Luft durch den Stoff statt. — Es wird eine im Kgl. Materialprüfungsamt — Berlin-Lichterfelde zur Ausführung derartiger Prüfungen benutzten Apparatanordnung sowie eine vom Verfasser entworfene Einspannvorrichtung mitgeteilt, ferner Prüfungsergebnisse. -s.

John Schmidt, Hartkautschuk. (Technische Rundschau Nr. 13.)

Wenn man in einer Mischung aus Kautschuk und Schwefel den Gehalt an letzterem, der beim Weichkautschuk 3 bis 5 Prozent beträgt, erhöht, so wächst mit zunehmendem Schwefelgehalt die Härte des vulkanisierten Produktes unter gleichzeitiger Verminderung der Dehnbarkeit. 12 bis 15 Proz. Schwefel ergeben einen lederartigen, 35 Proz. einen vollkommen harten Kautschuk, den sogen. Hartkautschuk (Ebonit). Die Härtung erfolgt durch 4—7 stündiges Erhitzen unter Druck auf 130—150° (Vulkanisation). Die meisten Sorten Hartkautschuk erhalten noch Zusätze, um besondere Eigenschaften hervorzurufen bezw. zu verstärken. So kann man den ursprünglichen reinen Hartkautschuk, der ein spezifisches Gewicht von nur 1,2 bis 1,25 hat und der bei höchster Elastizität eine Zugfestigkeit von 5 bis 7 kg/qmm besitzt, durch Zusatzstoffe zu einem sehr druckfesten Material von 1,4 bis 1,6 spez. Gewicht mit einer Belastungsfähigkeit von 6 bis 9 kg (quer [zu der] Querschnitt) ausbilden. Andere Zusätze erhöhen die Wärmebeständigkeit sog. „Bleugummi" bleibt bis gegen 100° fest (während gewöhnlicher Gummi bei etwa 50 Proz. biegsam wird) — und eignet sich daher für die elektrotechnische Branche. Für gleiche Zwecke hat man auch die Brennbarkeit möglichst herabgesetzt und ein feuersicheres Material hergestellt (Isolier Luplium). Endlich fertigt man einen gegen Chemikalien (Chlorgas u. a.) widerstandsfähigen Hartkautschuk, wenn ihr die Soda-, Natronlaugen und Chlorbleichindustrie wichtig wurde. -s.

K. H. Richard, „Ueber ein Dimethylhexadien, ein Pyrogenationsprodukt eines Dimethylkautschuks. (Compt. rend. 153, 111—122. 1911.)

[1] Dimethyl-2,3-Butadien-1,3 wurde von Couturier entdeckt und von Kondakow und Lebedew zu einem kautschukähnlichen Produkte polymerisiert. A. H. Richard polymerisierte, angeregt durch die Elberfelder Patente, das Dimethylbutadien neuerdings und studierte den Einfluß der Zeit und den Einfluß der diffusen Lichtes auf den Polymerisationsvorgang. Selbst im Dunkeln polymerisiert das Dimethylbutadien zu einem kautschukartigen Produkt, welches bei 175° zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt und mit rußender Flamme verbrennt. Die Löslichkeit der Produktes ist ähnlich wie beim Kautschuk. Es läßt sich vulkanisieren. Neben der Kältepolymerisation läßt sich dieser Kohlenstoff auch durch Wärme in 30 Stunden bei einer Temperatur von zirka 150° zu Kautschuk polymerisieren. Im Gegensatz zu der Kältepolymerisation scheint die Wärmepolymerisation durch ein Gleichgewicht beherrscht zu werden, wenn man auch noch so lange erhitzt. Bei der trockenen Destillation verwandelt sich der Homologe-Kautschuk in Produkte, welche als Polymere von C_6H_{10} sind. Das Anfangsglied der Reihe C_6H_{10} selbst, bei 69—70° siedend, dann ein Sesquihomoterpen $C_{15}H_{26}$, das unter 22 mm Druck bei 175—180° siedet und die Dichte 0,902 bei 0° hat, ferner Polyhomoterpene, die bisher ohne festen Punkte sieden. Endlich ein Homoterpen $C_{12}H_{20}$, das eine farblose Flüssigkeit von Terpengeruch herstellt, mit Wasserdämpfen übergeht, gegen 205° bei gewöhnlichem Druck und bei 97—98° unter 27 mm Druck siedet, wenn es über Natrium gereinigt war; seine Dichte beträgt bei 0° C 0,872. Dieser Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, aber wenig in 95grädigem Alkohol, ist optisch inaktiv und leicht polymerisierbar. Schwefelsäure und Salpetersäure verharzen ihn. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gibt er eine intensiv rote Färbung. In Essigsäurelösung von 0° bindet er zwei Mole Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff.

Nach Ansicht des Verfassers hat der durch Polymerisation des Methylisoprens erhaltene homologe Kautschuk folgende Konstitution:

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ CH_2 - & C & = & C & - CH_2 \\ | & & & & | \\ CH_2 - & C & = & C & - CH_2 \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & CH_3 & \end{array}$$

Er ist demnach ein Dimethylkautschuk. Seine Pyrogenation würde das Dimethyl-2,4-Hexadien hervorbringen

$$CH_3 - C \begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} - CH_2 \\ \\ - CH_2 \end{matrix} C(CH_3) - C \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Seine Dichte und seine verschiedenen Refraktionsindices bei 24° sind $D_4^{24} = 0,85322$; $n_\alpha = 1,47463$; $n_D = 1,47185$; $n_\beta = 1,48072$; $n_\gamma = 1,49511$.

Molekularrefraktionen	M_α	M_D	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Berechnet für $C_{12}H_{20}$ mit zwei Doppelbindungen	54,11	54,446	55,346	1,23
Beobachtet	54,08	54,395	55,002	1,72
Unterschiede	— 0,03	— 0,051	+ 0,155	+ 1,49

Seine beobachteten Molekularrefraktionen stimmen mit der Formel für zwei Doppelbindungen überein. Der gefundene geringe Unterschied, der besonders bei der Dispersion merklich ist, läßt sich wohl durch ihre Anwesenheit erklären. Verfasser hat eine Probe dieses Homoterpens $C_{12}H_{20}$ nach der Methode mit Platinschwarz hydrogeniert, wobei 2 H für jedes Molekül gebunden wurden, so daß die Verbindung $C_{12}H_{22}$ entstand, eine bei 93—95° unter 20 mm Druck siedende Flüssigkeit von der Dichte 0,860 bei 0°, deren wahrscheinliche Konstitution ihrer Bildung entsprechend,

$$CH_3 - C \begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} - CH_2 \\ \\ - CH_2 \end{matrix} C(CH_3) - CH(CH_3)_2$$

sein würde, also das Trimethyl-1,3,4-isopropyl-4-cyklohexen-1. Seine Dichte und seine Refraktionsindices bei 24° sind $D_4^{24} = 0,845207$; $n_\alpha = 1,46363$; $n_D = 1,46635$; $n_\beta = 1,47291$; $n_\gamma = 1,47855$.

Molekularrefraktionen	M_α	M_D	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Berechnet für $C_{12}H_{22}$ mit zwei Doppelbindungen	54,180	44,541	55,265	1,085
Beobachtet	44,343	44,618	55,343	1,498
Unterschiede	— 0,137	— 0,223	+ 0,076	+ 0,214

Dr. R. Ditmar

K. Dieterich, Ueber künstlichen Kautschuk (Ber. deutsch. pharm. Ges. 1912, XXII 567) teilt mit, daß er in Heidelberg 1890 aus natürlichem Isopren durch Einwirkung von Salzsäure (wahrscheinlich ähnlich wie von Tilden 1892) kautschukähnliche Massen hergestellt wurden.

R. Poensgen, Ein technisches Verfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit plattenförmiger Stoffe. (Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.)

Nach Hinweis auf die bisherigen Vorrichtungen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit plattenförmiger Stoffe ist ein Verfahren beschrieben, das besonders zur Untersuchung der in das Technik angewandten Bau- und Isolierstoffe auf Wärmedurchlässigkeit geeignet ist. -s

---

Bücher-Besprechungen.

Maschinen für die Fabrikation von Kautschukwaren. Von Ingenieur Taubert und Dr. **Fritz Frank** mit 43 Abbildungen. Heft I der „Monographien aus Kautschukindustrie" herausgegeben von der Redaktion der „Gummi-Zeitung", Berlin, Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin, Preis steif brosch. Mk. 2,50.

Die Fabrikation des Bereifungsmaterials. Von Ingenieur **E. Regler** und **Dr. Fritz Frank**, mit 74 Abbildungen, Heft 2 der Monographien. Preis Mk. 3,—.

Die Redaktion der Gummi-Zeitung hat es unternommen, in Einzelbänden als Monographien die Gebiete der Gummitechnik zu behandeln, von denen Nr. I. Maschinen für die Fabrikation von Kautschukwaren und Nr. II. Die Fabrikation des Bereifungsmaterials bereits erschienen sind, während Nr. III. Die technischen Weichgummiwaren und Plantagenkautschuk, Nr. IV. Kautschukgewinnung und -aufbereitung, Nr. V. Weichgummi, Mischungen, Füllmittel und Farbstoffe, Nr. VI. Isolierte Leitungen, Nr. VII. Hartgummi und Hartgummiwaren, Nr. VIII. Die Fabrikation der Weichgummiwaren in Aussicht gestellt sind. Es muß von vornherein gesagt werden, daß es ein glücklicher Gedanke war, das gewaltige Stoffgebiet der Gummitechnik nicht als ein geschlossenes Handbuch erscheinen zu lassen, da besonders in der Gummibranche ein [illegible] Abteilungen von besonderen Vorstehern, die auf ihrem Gebiet Spezialisten sind, geleitet werden. Der Leser ist daher nicht gezwungen, ein ganzes kostspieliges Werk anzuschaffen, sondern kann auch Einzelne der ihn interessierenden Bände erstehen. Da andererseits die Anschaffung der Monographien einzeln nach und nach erfolgen kann, so ist die Beschaffung des Ganzen bedeutend erleichtert.

Das erste Heft gliedert sich in die Abschnitte: „Allgemeines und Anfangsfragen", „Die Einteilung der Fabrik und die Arbeitsmaschinen", „Apparate und Maschinen zur Vulkanisation", „Maschinen für die Hartgummifabrikation", „Maschinen für Patentgummiartikel und anderes". Von diesen Unterteilen wird der erste besonders dem Betriebsingenieur willkommen sein, der in ihm die modernsten und rationellsten Kraftanlagen besprochen findet, welche man in Gummifabriken nach und nach zu verwenden [illegible]. Die übrigen Teile behandeln eingehend die in der Gummibranche allgemein gebräuchlichen und bekannten Maschinen, wobei die neuesten Konstruktionen mit ihren Vorteilen oder Nachteilen in anerkennenswerter Weise berücksichtigt und entsprechend hervorgehoben worden sind.

Das zweite Heft bringt eine zusammenfassende Darstellung der gesamten Reifenfabrikation, die es bisher in dieser Weise nicht gegeben hat. Besonders willkommen ist das erste Kapitel der Vollgummibereifung, da die Publikationen auf diesem Gebiet noch äußerst spärlich waren. Es sind die einzelnen Systeme der Equipagenbereifung und die Herstellung der Massivreifen für Motor- und Lastautos gründlich und fachmännisch behandelt worden. Das zweite Kapitel umfaßt folgende Unterteile: Die verschiedenen Formen der Fahrradreifen einschließlich Fahrradluftschläuche, dann die Pneumatikreifen für Kraftwagen und die ihnen verwandten Pneumatikreifen für Aeroplane. Leitfaden für Autoreifen, dann einige besondere Konstruktionen von Autoreifen, Prüfung und Behandlung der Autoreifen und schließlich Reparatur von Laufdecken und Luftschläuchen. Auch hier ist wieder mit großer Sorgfalt und sachkundigem Blick alles Wesentliche zusammengetragen, was auf dem Gebiet gearbeitet wurde; wir finden genaue Angaben über die einzelnen Stadien des Fabrikationsganges jedes der beschriebenen Artikel, Tabellen über die Dimensionen der Felgen für Aeroplane bzw. für Autopneumatiks, über die Beanspruchung der Bereifung usw.

Die reiche Ausstattung der Heftchen mit einer Fülle von klaren und technisch instruktiven Abbildungen und die äußerst saubere drucktechnische Ausführung schaffen auch schon äußerlich für die Arbeit ein. Die Bücher werden in den Händen der Fachleute ein wertvolles Hilfsmittel sein. G. Hübener.

Das Bleichen der Pflanzenfasern von **Dr. W. Kind**, Abteilungsvorsteher an der preuß. höheren Fachschule für Textilindustrie in Sorau N.-L. — Verlag von A. Ziemsen in Wittenberg 1912. — Preis broschiert Mk. 5,—, geb. Mk. 6,—.

Die Herstellung von Bleichmitteln und die Anwendung derselben auf Pflanzenfasern wie Baumwolle, Kunstseide usw. ist technisch und wirtschaftlich von großer Bedeutung; eine Reihe neuer Bleichmittel ist im ersten Jahrzehnt zur Einführung gelangt, die Bleichmethoden wurden verbessert, die Wirkung der klassischen Bleichmittel eingehender studiert; ein spezielles Werk über die ganze Materie ist daher zu begrüßen. — Im ersten Kapitel „Die Chemikalien der Bleiche" werden besonders eingehend Chlorkalk und seine Herstellung genauer behandelt; der sogenannten „elektrischen Bleiche" (der durch die Elektrolyse von Kochsalz mit Erzeugung von $NaOCl$ aus $NaCl$) ist größerer Raum gewidmet. Etwas kürzer sind die anderen Sauerstoffbleichmittel (Perborat, Natrium- und Wasserstoffsuperoxyd) weggekommen; außerdem sind auch Säuren, Alkalien, Wasserglas usw. berücksichtigt. — Die Kapitel: Die Wirkung der Säuren und die Wirkung der Alkalien (auf Zellulose) sollten von jedem Praktiker sorgfältig gelesen werden, ebenso das über die Veränderungen der Festigkeit beim Abkochen der Gespinste. — In dem Abschnitt: Die Wirkung der Bleichmittel ist wieder die Chlorbleiche am eingehendsten berücksichtigt, wobei auch Einfluß der Temperatur, der Belichtung, der Art des Chlorkalkes, der Einfluß fremder Salze und Zusätze, der Menge des Bleichbades gewürdigt werden. Außer der Chlorbleiche werden noch Rasenbleiche, Sauerstoffbleiche und Perborate und Persalze, Permanganatbleiche und Luftbleiche abgehandelt. — Das Bleichen von Jute (nicht verspinnbar) Baumwolle hat in den letzten Jahren eine große Bedeutung erlangt; nicht nur Baumwolle für Verbandwatte wird jetzt gebleicht, es werden auch große Quantitäten von der Nitrozellulose-, Zelluloid- und Kunstseidefabrikation verlangt. Die entsprechenden Verfahren sind in einem eigenen Kapitel behandelt; diesem folgt das Bleichen von Baumwollgespinst (Bündelgarn, Kette, Spulenbleiche), woran sich der Abschnitt von Baumwollgeweben anschließt (Strangbleiche, Breitbleiche, Bandbleiche). — Etwas kurz ist der Abschnitt über das Bleichen von Kunstseide, während Leinengarn, Leinwand und Jute eingehendere Berücksichtigung finden. Nach einer Uebersicht der deutschen Patente wurde Erwägungen betreffen, folgen sehr wichtige und eingehende Abschnitte über Fehler in der Bleichabteilung sowie über die Beurteilung der Bleichware. Ueber die Entstehung der Nachweis und die Beseitigung der Fehler wird eine übersichtliche Darstellung folgender Schädigungen gegeben: Teer- und Asphaltflecken, Stock-(Schimmel-)Flecken, Oel- und Schmierflecken, Rostflecken, Wasserflecken, Kochflecken, Kalkflecken, Chlorflecken, Säureflecken. — Bei Beurteilung der Bleichware kommen in Betracht: Die chemische Untersuchung, der Festigkeitsverlust, Gewichtsverlust, Kleberfrei, Benetzbarkeit, Griff, Vergilben. — Der letzte Abschnitt des Buches: Festigkeitseigenschaften des Garnes und Gewebe und deren Prüfung ist von Ingenieur T. Hanswalling bearbeitet. — In den Anlagen sind Pläne von Bleich- und Garnfärbereien wiedergegeben. — Das schön ausgestattete, etwa 310 Seiten umfassende Buch füllt eine Lücke in der Literatur vorteilhaft aus. —s.

Bewährte Arbeitsmethoden der Metallfärbung. Ein Werkstättenbuch für Gewerbetreibende. Professor Dr. **Ernst Beutel**. Wien und Leipzig, Wilhelm Braumüller, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler 1912. Preis 2 Kronen = 1 Mark 80 Pfennig.

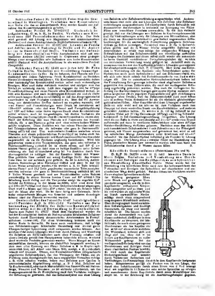
Jeder, der sich mit praktischen Metallfärbungen beschäftigt hat, weiß, daß diese Technik eine bedeutende Uebung voraussetzt, wenn günstige Resultate erzielt werden sollen. Es gibt eine Anzahl Bücher, an deren Spitze Georg Buchner's „Metallfärbung" steht, die dieselbe Materie behandeln, weshalb scheinbar ein eigentliches Bedürfnis zur Herausgabe eines solchen derzeit wenig. Nun macht Verfasser im Vorwort darauf aufmerksam, daß es sich in seinem Werk eben um Besprechung und Beschreibung praktisch erprobter Metallfärbungen handelt, die in Unterrichtskursen für Künstler, Handwerker, Gürtler usw. als besonders empfehlenswert vielfach ausgeprobt worden sind. Es liegt also hier ein Extrakt vor, der im Laufe jahrelanger praktischer Uebungen entstanden ist. Verfasser beschreibt nur zwanzig Färbeverfahren, von denen er annimmt, daß der Praktiker damit im großen und ganzen auskommen wird. Für den „Chemiker und fortgeschritteneren Metallfärber" sind jedem Abschnitt besondere Bemerkungen beigegeben, die diesen über die Theorie des betreffenden Spezialverfahrens aufklären, während der Anfänger oder reine Praktiker sich zunächst mit Recht nicht damit befassen wird. — Das 58 Seiten starke Bändchen wird in den einschlägigen Kreisen sicher eine gute Aufnahme finden. Dr. Fritz Brenner.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. Nr. 254 303 vom 16. VI. 1911. Anton Möhl in Gelsenkirchen-Altstadt. Verfahren zum Konservieren von Korken unter Beibehaltung seiner Elastizität. Mehrwertige Alkohole, die höher als Wasser sieden und wasserlöslich sind, werden eventuell bis zu ihrer Zersetzungstemperatur erhitzt. Beispielsweise bei Anwendung des Glyzerins werden dadurch eine äußerst deutlich starke Konzentration, gleichzeitig aber auch molekular fein verteilte, stark desinfizierende Produkte erzeugt. — Mit dem so erzielten Material wird in molekularer Mischung Korkabfall möglichst bei Luftabschluß getränkt. Das so hergestellte Produkt muß sorgfältig verschlossen und muß dann zum Gebrauch mit ein[illegible] 95 Prozent Wasser versetzt werden. Die Wirkung ist eine frappante. Das spröde und stark riechende Korkmaterial wird in kurzer Zeit weich, elastisch, durch und durch desinfiziert und absolut geruch- und geschmacklos. Es zeigt sich gleichzeitig gegen Neutralisation und gegen Schimmelpilze vollkommen widerstandsfähig. Außerdem bleiben die Korken durch die besondere Eigentümlichkeit des dargestellten Präparates dauernd elastisch, weil sie nicht, den Wasser, das entweder bei der Zubereitung oder durch Aufnahme in den Korken eingedrungen, abgeben können. Das ist besonders bei Schaumweinfabriken von Wichtigkeit, wo die Korken selbst bei sehr langer Lagerung unter keinen Umständen durch Eintrocknen usw. leiden dürfen. Derartig behandelte Korken verändern aber auch nicht, was außerordentlich wichtig ist, die feinste Blume des edelsten Weines, und bedeutet daher die vorliegende Erfindung einen bisher unerreichten Fortschritt. K.

Belgisches Patent Nr. 17 308/1912. Grubenholzimprägnierung, G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zum Konservieren und Feuersichermachen von Holz. Das Holz wird mit Lösungen von Ammonium- und Magnesiumsalzen und einem Antiseptikum (Nitrophenol, Fluorammon oder Zinkfluorid) behandelt. K.



Das Glasrohr 1, das die Spinndüse bildet, wird, nachdem das getrocknete Kollodium entfernt ist, auf eine Metallspitze 2 gestellt, die in gabelartiger Anordnung mit einem Gestell 3 angeordnet sind. Jede Spitze 2 steht in Verbindung mit einer der Klemmen einer Induktionsspule. Die andere Klemme ist in Verbindung mit einer Spitze 5. Sobald man nun die Spitze 5 einer Spinndüse nähert, schlägt ein Funken zwischen den Spitzen 2 und 5 durch und es werden durch Verbrennen oder Schmelzen die Unreinigkeiten in dem Kapillarrohr entfernt. K.

D. R.-P. Nr. 253426 Kl. [illegible] vom 8. VI. 1911. R. Kullid in Dresden. Verfahren zur Herstellung von Geweben aus künstlichen Fasern. Die aus künstlichen Kolfasern hergestellten Gewebe weisen den Nachteil auf, daß sie ungleichmäßige Stellen bzw. Webfehler haben, d. h. Gewebestellen mit dicken und dünnen Faden aufweisen, weil der künstlich hergestellte Faden in seiner Dicke ungleichmäßig ist. Der [illegible] hergestellte Faden wurde bisher auf Spulen aufgebracht und so zum Weben verwendet. Der künstliche Faden ist streckenweise stärker oder schwächer und beim Verweben macht sich diese Ungleichmäßigkeit an dem [illegible] Stoff durch dunkle, dichte und lockere, durchsichtige Stellen bemerkbar. Dieser Nachteil will das vorliegende Verfahren dadurch vermeiden, daß der Kunstfaden nicht wie bisher auf Spulen aufgewickelt und mittels Schiffchens verwebt wird, sondern in gleichmäßige, der Webbreite entsprechende Längen geschnitten und mittels [illegible] bekannter Eintrageinrichtungen in das Fach eingeschossen wird. Dadurch entsteht der Vorteil, daß die Fäden eine gründlich gemischt und dadurch die schwächeren Fäden untereinander verteilt werden können. Dabei kann ferner das Eintragen der Fäden in bekannter Weise wechselweise einmal von links und einmal von rechts erfolgen, wodurch die Lage der Kunstfaser in der Webkette gleichmäßiger verteilt wird. Auf diese Weise wird vermieden, daß mehrere Lagen dicker oder dünner Fäden nebeneinander zu liegen kommen, sondern es wird erzielt, daß diese Stärken [illegible] und dadurch eine gleichmäßigere Ware erzielt wird. Das Webverfahren wird so ausgeführt, daß die Fäden von entsprechender Länge in bekannter Weise in Bündeln neben dem Webstuhl angeordnet und durch die bekannten Greifvorrichtungen eingeschossen werden, so daß also die Fäden ganz ungleichmäßig durcheinander zu liegen kommen. K.

D. R.-P. Nr. 264567 vom 11. IX. 1912. Hans Sirghen in Berlin. Verfahren zur Herstellung von gemusterten Gebilden aus Kaseinmassen. (Zusatz zum Patent 264768.) Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß man verschiedenfarbige gemusterte Kaseinmassen durch Gießen herstellen kann, wenn man verschieden gefärbte Lösungen oder Aufschwemmungen von Alkalikaseinaten auf die Oberfläche einer Lösung von Formaldehyd und einem Erdalkalisalze gießt. Man kann gleichzeitig verschieden gefärbte Ströme der Alkalikaseinatlösungen in das Fällbad gießen; die Ströme vermischen sich nicht vollständig, auch wenn sie gleichzeitig in das Fällbad eintreten. Um [illegible] Musterungen oder Maserungen zu erzielen, läßt man die verschieden gefärbten Lösungen von Alkalikaseinaten nacheinander in wechselnder Folge in das Fällbad eintreten. Je nach der Schnelligkeit der Wechsel der Strahlen erhält man engere oder weitere Ringe. Man hätte erwarten sollen, daß der zweite Tropfen, der nach dem ersten in das Fällbad eintritt, einfach den ersten Tropfen verschiebt, so daß also eine Musterung nachher in der Platte nicht eintreten könnte. Ueberraschenderweise ist der tatsächliche Vorgang aber anders. Es entsteht gleichsam ein kalbsageliges, [illegible] Gebilde, so daß der [illegible] Zufall in die zunächst gebildete Hüllung eintritt. Die verschiedenen Schichten diffundieren während etwas, so daß dadurch zart verlaufende Anlagerungen oder Maserungen entstehen, wie man sie sonst nur bei Naturprodukten sieht. Eine zweite Möglichkeit zur Herstellung von Mustern durch Gießen besteht darin, daß man die verschieden gefärbten Kaseinatlösungen nicht nacheinander, sondern gleichzeitig in die Fällflüssigkeit eintreten läßt. Man führt die verschieden gefärbten Kaseinlösungen in eine gemeinsame Brodüse aus, [illegible] daß gleichzeitig auf denselben Punkt des Fällbades gerichtet werden und hierdurch das gleiche Zentrum bilden. Man kann durch Veränderung der Viskosität der Lösungen ein mehr oder weniger entschiedenes Auseinanderhalten der Lösungen erreichen und dadurch streng getrennte oder ineinander übergehende Wirkungen erzielen. In gleicher Weise lassen sich die farbigen Wirkungen durch Gießen der Lösung auf glatte Platten erzielen. Man läßt, wie oben beschrieben, nacheinander oder nebeneinander die gefärbten Lösungen auf die Platte laufen und nimmt dann die Umsetzung und Härtung mit Formaldehyd und Salzlösung, z. B. Chlorkalzium, vor. K.

D. R.-P. Nr. 264193h vom 21. VII. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß kolloidale Metalle befähigt sind, die Polymerisation von Butadien oder seinen Homologen und Analogen zu Kautschuk bzw. seinen Homologen und Analogen zu beschleunigen. Beispiel 1. 1 Teil kolloidales Quecksilber wird in 100 Teilen Wasser gelöst und die Lösung mit 100 Teilen Isopren unter gelindem Erwärmen geschüttelt. Nach einiger Zeit hat sich das Isopren in Kautschuk verwandelt. Beispiel 2. 20 Teile einer [illegible]prozentigen Lösung von kolloidalem Silber in Isopren werden mit 1000 Teilen Isopren verdünnt und einige Zeit erwärmt. Das gesamte Isopren hat sich dann zu Kautschuk polymerisiert. K.

D. R.-P. Nr. 264468 vom 26. II. 1912. Iribóe Traube in Charlottenburg. Verfahren zur Härtung plastischer Massen aus wasserlöslichem Leim, Glycerin und gelatineförmigen Füllmitteln. Es ist bekannt, daß man aus Leim oder Gelatine und Füllmitteln, wie Zinkweiß u. dgl., sehr harte Massen herstellen kann. Diese Massen sind jedoch unterwegs schmelzbar, wodurch ein Formen durch Guß unmöglich wird. Bekannt ist ferner, daß man durch Zusatz größerer Mengen von Glycerin zu solchen Massen kautschukartige, elastische Massen erhält, welche sich bei geeigneten Mischungsverhältnissen schmelzen und in Formen gießen lassen. Taucht man nun derartige zu Kabeln, Schnallen, Schreibgriffen usw. geformte Massen in Methylalkohol ein, so werden die geformten Gegenstände durch die Koagulation der Leimsubstanzen sowie die oberflächliche Auslaugung des Glycerins mehr oder weniger steinhart. Am schnellsten und besten härtet Methylalkohol sowie auch Aceton, doch können auch andere mit Wasser und Glycerin mischbare und Leim koagulierende Flüssigkeiten, wie beispielsweise Aethylalkohol, verwandt werden. Das Glycerin kann durch Verdunstung bzw. Sieden der Flüssigkeit wiedergewonnen werden. Die Gegenstände können, soweit sie hohl sind, durch vorheriges Ausgießen mit harten Massen vor Deformation geschützt werden. Man verwendet zweckmäßig Massen, bestehend aus 100 g Gelatine, 80 bis 100 g hochprozentigem Glycerin und je nach der gewünschten Härte wechselnde Mengen pulveriger Zusatzstoffe. K.

D. R.-P. Nr. 264820 vom 26. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Verhinderung des Klebrigwerdens bzw. Verharzens der durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogen, mit Ausnahme des Isoprens, erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern. Es sind Verfahren zur Herstellung mit dem Kautschuk nahestehenden Substanzen bekannt [illegible], die darin bestehen, daß man Butadien, seine Homologen und Analogen mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erhitzt oder der Einwirkung der Metalle der Alkali- oder Erdalkaligruppe, ihrer Mischungen, Legierungen oder Amalgame aussetzt, oder aber in der Kälte oder Wärme dem Einfluß organischer Substanzen, wie Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glycerin und ähnlich sich verhaltender Körper unterwirft. Die daraus erhältlichen Massen zeigen sehr oft den Uebelstand, daß nach dem Waschen die sogenannten hohlen beim Trocknen an der Luft leicht klebrig werden und teilweise verharzen. Es wurde nun gefunden, daß man diesem Uebelstand dadurch abhelfen kann, daß man die kautschukartigen Substanzen mit alkalisch reagierenden Mitteln behandelt. Beispiel: Der durch Erwärmen von β-γ-Dimethylbutadien in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhaltene kautschukartige Substanz wird zu dünnen Fellen ausgewalzt. Die rein weißen oder mehr oder weniger gefärbten Felle werden danach 24 Stunden in 5prozentiger Ammoniakwasser gelegt und dann in der üblichen Weise an der Luft oder im Vakuum getrocknet. K.

Englisches Patent Nr. 17593/1912. Jean Ravan in London. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von künstlichem Isoliermaterial. Man schichtet abwechselnd dünne Schichten verschiedener Stoffe übereinander und bewirkt dadurch Isolierwirkung. Die eine der Schichten kann z. B. aus Kollodium hergestellt werden und die andere aus einer komplexen Alkalisilikatverbindung. K.

Britisches Patent Nr. 14277/1912. Robert Bollen Saarland in London. Verfahren zur Herstellung von Kaugummi. Man extrahiert mit Hilfe einer alkalischen Lösung aus einem Harz die sauren Bestandteile und mischt alsdann dem gereinigten Harz Kautschuk zu. K.

Britisches Patent Nr. 16022/1912. The British Thomson Houston Company Limited in London. Kieselsäurehaltiges Hitzeisoliermaterial. Gepulvertes (auf 300–400° erhitztes) Alkalisilikat werden mit Dampf behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 12245/1912. Armstrong Cork Company in Pittsburg (Penns.). Verfahren zur Herstellung von Hitzeisoliermaterial. Man mischt Diatomeenerde mit einem Erdalkalihydroxyd (gelöschtem Kalk) und Asbest zu einer Paste und formt diese. K.

Französisches Patent Nr. 458186. La Plan de Fontes rusé de Cameroun. Verfahren, um die Kautschukgewinnung des Kautschukbaumes „Hevea brasiliensis" zu fördern. Das Verfahren besteht darin, die äußere abgestorbene Rinde dieser Bäume zu entfernen. [illegible] Operation kann nach einiger Zeit wiederholt werden. K.

Französisches Patent Nr. 455001. Collin Maiard. Nummernkleberfolien zur Herstellung von Balsamfilbahn Packmaterial usw. geeignetes Produkt. Fibrine in Form von Blättern wird auf eine Unterlage aus Holz, Karton oder dgl. aufgeklebt. K.

Französisches Patent Nr. 456106. Armand Pidena und Paul de Cascalade. Verfahren zum selbsttätigen Auseinanderlösen von Kautschukabfällen. Man bringt auf die zu vereinigenden Kautschukteile ein flüchtiges Lösungsmittel für nichtvulkanisierten Kautschuk, worauf man das Ganze nach dem Zusammenbringen der beiden Teile erwärmt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 50250. Graphitwerk der Tonwarenwerke m. b. H. in Heilberg Meldericht. Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk ähnlichen

Schalen. Die bis 35° C. abgenommene Fraktion hat Benzolgeruch oder etwas ähnlichen, nach bekannten Methoden aus bei Kriegsgasen erhaltenen Produkten wird nach Entfernung hochsiedender Bestandteile mit Natrium allein oder in Gegenwart von Ammoniak in einer solchen Menge behandelt, daß diese da zur Ueberführung der Acetylenkohlenwasserstoffe in ihre Natriumverbindungen erforderliche Menge Aldol nicht übersteigt. K.

Oesterreichisches Patent Nr 60564. Albert Schällfus in Wien. Verfahren zur Entwicklung von Russen aus Erdöl entstehend durch Behandlung mit Phenol oder Kresolen. (Zusatz zum Patent Nr 41409.) Man behandelt Rohkautschuk (Jelutong) mit einem Gemisch von Phenol oder Kresol mit Pyridinbasen. Durch dieses Gemenge wird die Ellastizität stark gefördert. K.

Oesterreichisches Patent Nr 60561. Otto Kullmann in Bissach. Verfahren zur Herstellung fugenloser Beläge. Die fugenlosen Beläge werden aus Chlormagnesiumzement und Füllstoffen (Kork-, Holz-, Schlackenmehl, Sägespäne, Asche, Bimssand, Sand, Talkum) Seife und Befeuchtung mit der Maßgabe hergestellt, daß die Füllstoffe und das Magnesiumoxyd mit einer Chlormagnesiumlauge der Rizinusöl, Kaligummi und Seife beigemischt sind, vermengt werden. K.

Amerikanisches Patent Nr 1066036. Milton Franklin Pally in Kansas City (Kansas). Masse zum Flicken von Rollen. Die Masse besteht aus Asbest, Glukose, Roggenstärke, Beikaliche Glyzerin, Alkohol und Wasser, die zu einer Flüssigkeit gemischt und in diesem Zustande in die Radreifen eingebracht wird. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen von und nach den einzelnen Ländern (Schluß.)

Spanien.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Spanien:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
90	Kampfer	Dz.	12	118	122	144
		Wert	50	45	20	44
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	37	57	327	250
		Wert	44	24	82	130
386	Künstliche Balsame	Dz.	24	28	28	30
		Wert	12	9	9	4
494a, b	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt	Dz.	9	16	13	4
		Wert	13	22	15	6
504a	Wachstuch, grobes mit rauher Oberfläche, unbedruckt	Dz.	42	34	48	29
		Wert	14	12	8	7
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt Wachsmusselin, Wachstaft	Dz.	319	372	413	156
		Wert	71	49	45	21
505a, b	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zelluloid wasserdicht gemacht	Dz.	44	49	37	55
		Wert	10	9	12	12
505a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	324	453	416	320
		Wert	29	41	16	11
505b	— vielfarbig, bedruckt	Dz.	53	117	62	20
		Wert	6	11	5	1
509	— mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	353	329	315	166
		Wert	42	15	16	14
531b	Gummiwäsche	Dz.	38	38	20	8
		Wert	39	48	17	4
533	Künstliche Blumen	Dz.	37	19	13	34
		Wert	44	39	55	66
661	Elfenbeinplatten od. -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	9	4	8	8
		Wert	43	9	18	2
639a	Zelluloid, Galalith, rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	142	284	317	161
		Wert	72	112	96	72
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe etc.	Dz.	34	55	70	41
		Wert	17	29	19	25
640	Waren aus Zelluloid, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	262	134	125	129
		Wert	214	96	100	105
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	40267	37740	35099	28420
		Wert	1400	1127	1015	897

Ägypten.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Ägypten:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
205	Kunstbutter	Dz.	287	41	6	33
		Wert	19	4	1	4
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	27	19	11	4
		Wert	15	12	6	4
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	210	163	219	281
		Wert	94	79	79	100
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche bedruckt, Ledertuch	Dz.	119	31	5	15
		Wert	20	9	1	3
573	Künstliche Blumen	Dz.	13	8	19	10
		Wert	16	13	13	12
640	Waren aus Zelluloid, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	63	44	45	44
		Wert	55	41	33	35

Britisch-Südafrika.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Britisch-Südafrika:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	70	44	10	4
		Wert	30	11	4	2
640	Waren aus Zelluloid, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	65	48	30	20
		Wert	54	56	24	16

Britisch-Westafrika.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Britisch-Westafrika:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
640	Waren aus Zelluloid, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	39	44	16	33
		Wert	30	33	13	24

Japan.

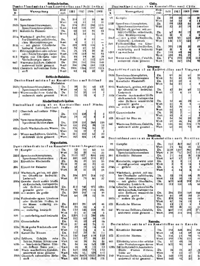
Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach Japan:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
263b	Sprechmaschinenwalzen, Sprechmaschinenplatten	Dz.	174	65	11	5
		Wert	107	24	4	1
384	Künstliche Balsame	Dz.	28	24	59	86
		Wert	20	7	16	23
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	234	238	455	86
		Wert	203	202	400	104
394b	— gefärbt	Dz.	—	—	47	3
		Wert	—	—	112	5
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche bedruckt, Ledertuch	Dz.	26	15	10	68
		Wert	6	2	13	15
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	4177	9084	2208	1466
		Wert	288	111	114	38
509	— mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	437	856	792	486
		Wert	48	54	45	29
603	Schildpattplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	9	1	24	21
		Wert	50	1	19	37
639a	Zelluloid, Galalith, rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	2224	2577	1866	2427
		Wert	899	1090	843	1114
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	231	347	268	214
		Wert	97	123	118	113
640	Waren aus Zelluloid, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	61	61	138	128
		Wert	37	31	118	110
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	6291	7208	1387	4914
		Wert	106	137	28	130

China.

Deutschland setzte ab an Kunststoffen nach China:

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	48	168	60	21
		Wert	27	97	27	8
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	241	249	204	120
		Wert	12	12	10	4
639a	Zelluloid, Galalith, rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	Dz.	120	215	63	113
		Wert	56	91	28	41
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	11	24	5	15
		Wert	5	12	3	6
640	Waren aus Zelluloid, Galalith, anderweit nicht genannt	Wert	24	19	29	58
		Dz.	16	14	22	50



Britisch-Indien.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Britisch-Indien

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1912	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	84	37	38	31
		Wert	53	11	10	11
263b	Sprechmaschinenwalzen, Sprechmaschinenplatten	Dz.	236	251	286	116
		Wert	140	118	157	647
381	Künstliche Balsame	Dz.	60	60	89	64
		Wert	17	24	24	16
501a	Wachstuch, grobes, mit matter Oberfläche unbedruckt, ohne Musterpressungen	Dz.	67	8	83	—
		Wert	6	1	17	—
501b	— mit glatter Oberfläche bedruckt, Ledertuch	Dz.	220	109	106	6
		Wert	33	17	23	1
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	25	69	39	36
		Wert	108	133	90	83
603	Waren aus Elfenbein oder Nachahmungen davon	Dz.	18	19	31	29
		Wert	48	37	117	135
643	Waren aus Zellhorn, Galalith anderweit nicht genannt	Dz.	299	211	206	140
		Wert	206	196	158	112
835b	Chemisch zubereiteter Holzstoff	Dz.	2066	1166	3137	1116
		Wert	63	34	88	37

Britisch-Malakka.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Britisch-Malakka

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1912	1909	1908
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	88	21	63	131
		Wert	64	16	15	32
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	26	23	10	3
		Wert	23	16	8	7

Niederländisch-Indien.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Niederländisch-Indien

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1912	1909	1908
217	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	126	135	3	3
		Wert	78	32	2	3
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	228	237	263	150
		Wert	133	153	88	73
621a	Grobe Wachstuchwaren	Dz.	224	208	31	77
		Wert	25	31	7	3
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	211	162	66	33
		Wert	167	116	18	44

Argentinien.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Argentinien

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1912	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	52	56	62	66
		Wert	26	35	16	31
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	2013	132	800	592
		Wert	885	665	219	377
384	Künstliche Riechstoffe	Dz.	36	33	33	36
		Wert	51	44	33	41
386	Künstliche Balsame	Dz.	61	33	67	46
		Wert	11	11	15	15
501b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche bedruckt, Ledertuch	Dz.	384	370	214	142
		Wert	89	79	60	37
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	815	941	972	1316
		Wert	92	206	116	256
505b	— andere als grobe	Dz.	208	291	16	99
		Wert	64	59	12	26
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig unbedruckt	Dz.	319	291	69	46
		Wert	28	15	4	2
508b	— einfarbig, bedruckt	Dz.	139	145	224	85
		Wert	13	11	18	3
509	— mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	1389	113	280	185
		Wert	112	60	20	19
521b	Gummischuhe	Dz.	66	52	45	16
		Wert	87	48	24	11
521a	Nicht grobe Wachstuchwaren Waren	Dz.	28	29	16	13
		Wert	14	11	5	6
523	Künstliche Blumen	Dz.	107	20	81	11
		Wert	156	149	159	123
639a	Zellhorn, Galalith rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw	Dz.	102	37	36	33
		Wert	96	28	36	31
639b	— bearbeitete Platten, Blätter, Röhren, Stäbe usw	Dz.	34	16	165	183
		Wert	19	8	15	13
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	615	583	772	153
		Wert	630	661	616	572
835b	Chemisch zubereiteter Holzstoff	Dz.	18654	26673	53137	26596
		Wert	458	1150	1865	331

Chile.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Chile

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1912	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	33	26	16	26
		Wert	10	13	8	13
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	59	122	64	45
		Wert	32	51	19	19
501a	Wachstuch, grobes, mit matter Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung	Dz.	67	60	12	32
		Wert	11	8	2	9
501b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	660	971	623	348
		Wert	131	177	130	77
509	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, mehrfarbig, auch bedruckt	Dz.	265	110	31	45
		Wert	31	9	6	9
521b	Gummischuhe	Dz.	169	69	46	3
		Wert	130	55	22	1
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	174	209	218	113
		Wert	146	167	174	92

Uruguay.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Uruguay

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1912	1909	1908
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	65	56	65	50
		Wert	34	33	18	20
384	Künstliche Riechstoffe	Dz.	13	10	6	7
		Wert	14	13	4	6
501b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche bedruckt, Ledertuch	Dz.	42	39	66	22
		Wert	13	8	10	3
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	53	46	35	—
		Wert	10	8	8	—
505b	— andere als grobe	Dz.	53	19	—	3
		Wert	11	6	—	1
521b	Gummischuhe	Dz.	20	7	—	6
		Wert	13	5	—	3
523	Künstliche Blumen	Dz.	54	34	30	35
		Wert	69	46	24	28
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	135	66	116	106
		Wert	61	50	93	80

Brasilien.

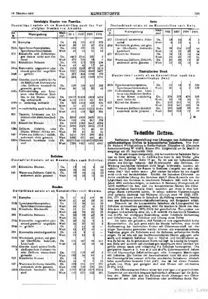
Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Brasilien

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1912	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	153	312	162	137
		Wert	71	84	46	63
263b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	2148	1107	561	383
		Wert	1129	567	203	113
386	Künstliche Balsame	Dz.	71	64	31	136
		Wert	10	17	23	3
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	3	8	11	6
		Wert	3	9	13	9
394b	— gefärbt	Dz.	4	9	8	6
		Wert	4	14	8	11
501a	Wachstuch, grobes, mit matter Oberfläche unbedruckt, ohne Musterpressung	Dz.	52	59	69	33
		Wert	15	30	13	11
501b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt, Ledertuch	Dz.	623	652	298	263
		Wert	112	131	63	66
505a	Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	204	351	169	166
		Wert	66	89	30	31
505b	— andere als grobe	Dz.	378	85	60	16
		Wert	67	24	15	6
523	Künstliche Blumen	Dz.	12	12	8	8
		Wert	29	31	11	26
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	663	159	382	276
		Wert	295	304	294	216

Kanada.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Kanada

Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1912	1909	1908
386	Künstliche Balsame	Dz.	233	345	216	204
		Wert	68	64	58	66
523	Künstliche Blumen	Dz.	151	11	90	93
		Wert	193	126	151	90
601	Elfenbeinplatten oder -stücke oder Nachahmungen davon	Dz.	57	45	26	4
		Wert	627	95	60	6
639b	Zellhorn, Galalith, bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	Dz.	26	25	32	26
		Wert	9	13	17	15
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	148	173	46	60
		Wert	142	92	37	37



Vereinigte Staaten von Amerika.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach den Vereinigten Staaten von Amerika

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	49	120	173	922
		Wert	20	16	47	374
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	108	122	39	32
		Wert	42	60	11	14
374	Kunststoffe und Zubereitungen daraus nicht zum Genusse	Dz.	6412	3746	351	4
		Wert	478	226	13	4
384	Künstliche Balsame	Dz.	198	173	226	234
		Wert	49	47	57	64
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	1688	2218	4792	2123
		Wert	3327	3240	3803	3477
394b	— gefärbt	Dz.	214	361	1098	995
		Wert	261	423	1488	1791
505a	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe	Dz.	128	136	126	205
		Wert	30	32	25	43
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt	Dz.	19607	21978	6809	6324
		Wert	1493	1271	311	369
508b	— einfarbig, bedruckt	Dz.	223	1009	660	824
		Wert	16	47	17	29
509	— mehrfarbig auch bedruckt	Dz.	4109	4636	11023	11414
		Wert	413	539	849	851
510	Tapeten, Linkrusta aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen	Dz.	2352	4938	3429	3076
		Wert	138	184	263	284
623	Künstliche Blumen	Dz.	2429	2183	3463	4334
		Wert	3996	5018	6003	4709
638a	Zellhorn, Galalith, rohe Stücke, Blätter, Blöcke etc.	Dz.	79	76	46	50
		Wert	30	23	21	31
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	1416	710	508	513
		Wert	1490	852	466	414
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	403715	461140	461274	223186
		Wert	7228	8417	8532	4992

Bolivien.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Bolivien

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
623	Künstliche Blumen	Dz.	11	15	9	14
		Wert	35	33	17	12
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	20	16	14	13
		Wert	30	12	12	10

Mexiko.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Mexiko

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
99	Kampfer	Dz.	47	114	109	81
		Wert	47	44	33	31
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	33	36	11	29
		Wert	29	42	6	13
354	Künstliche Riechstoffe	Dz.	16	24	26	26
		Wert	44	29	41	29
384	Künstliche Balsame	Dz.	28	29	42	29
		Wert	11	8	11	9
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	Dz.	20	22	8	3
		Wert	36	30	11	4
394b	— gefärbt	Dz.	7	11	6	—
		Wert	10	17	10	—
395	Kunstseide zweimal gezwirnt	Dz.	18	9	1	—
		Wert	19	12	2	—
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	110	107	93	111
		Wert	22	23	30	24
505a b	Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht	Dz.	570	129	48	4
		Wert	150	36	10	3
623	Künstliche Blumen	Dz.	12	7	8	7
		Wert	16	8	9	10
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	229	292	170	250
		Wert	198	228	134	200
650b	Chemisch bereiteter Holzstoff	Dz.	2497	4823	6379	18608
		Wert	110	177	132	305

Kuba.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach Kuba

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
417	Chemisch zubereitete Nährmittel	Dz.	15	16	5	3
		Wert	6	12	4	3
504b	Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch	Dz.	88	104	102	64
		Wert	13	23	43	14
623	Künstliche Blumen	Dz.	16	12	14	14
		Wert	29	41	19	15
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	35	49	18	28
		Wert	22	22	14	26

Australischer Bund.

Deutschlands Ausfuhr an Kunststoffen nach dem Australischen Bund

Stat. Nr.	Warengattung	Maßstab	1911	1910	1909	1908
253b	Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen	Dz.	82	15	3	320
		Wert	31	6	1	128
509	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen in der Masse mehrfarbig auch bedruckt	Dz.	376	333	429	355
		Wert	33	28	30	36
623	Künstliche Blumen	Dz.	132	103	94	78
		Wert	210	141	131	98
640	Waren aus Zellhorn, Galalith, anderweit nicht genannt	Dz.	169	143	89	86
		Wert	121	115	71	69

J. B.

Technische Notizen.

Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure. Von Prof. Dr. Richard Willstätter in Berlin-Dahlem, Thielallee 63. (Deutsche Patentanmeldung W. 42415, Klasse 29b. Eingereicht am 24. Mai 1913, ausgelegt am 25. September 1913.)

Es ist seit langem festgestellt, daß konzentrierte Salzsäure Zellulose zu lösen vermag. C. G. Schwalbe führt in dem Werke „Die Chemie der Zellulose" Seite 14 an: „Es ist aus der Laboratoriumspraxis zur Genüge bekannt, daß Filtrierpapier, also Zellulose, der Wirkung rauchender Salzsäure nicht lange widersteht, sondern allmählich durch Zerfall der Fasern in Breiform übergeführt und sich teilweise löst." Und weiter unten: „Bei starker Salzsäure ist der Angriff wohl noch viel beträchtlicher. Erhält die Salzsäure Chlorzink, so findet reichliche Lösung der Zellulose statt." Diese Kenntnis von der Löslichkeit der Zellulose in rauchender Salzsäure läßt sich bis zum Jahre 1856 zurückverfolgen, in welchem A. Béchamp (Compt. rend. 42, 1210) veröffentlicht hat, daß die konzentrierten Säuren wie Chlorwasserstoffsäure Baumwolle lösen, nachdem sie diese in eine teigartige Masse verwandelt haben. In seinen späteren Untersuchungen über optische Aktivität hat Béchamp (Compt. rend. 99, 1027; 1122; 100, 279, 368) zum Lösen in Salzsäure die Füllung verwendet, welche man aus Kupferoxydammoniaklösung mit Essigsäure erhält.

Danach ist die konzentrierte Salzsäure als Lösungsmittel für Zellulose unbrauchbar geblieben, weil die rauchende Säure des Handels (von 37 bis gegen 39% HCl) bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und schwierig einwirkt, z. B. bewirkt die rauchende Salzsäure von 37,6% bei stündigem Einwirken unter Schütteln Zerfaserung und Gelatinierung der Zellulose und Lösung eines Teiles.

Ich habe nun gefunden, daß Salzsäure von ungewöhnlich hoher Konzentration, die sich zwar nicht im Handel befinden, aber durch Aufbesserung der technischen Sorten mit Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur gewonnen werden können, ein wesentlich anderes Verhalten gegen die Zellulose und die Zellulose enthaltenden Stoffe zeigen. Es ist mir mit den hochkonzentrierten Säuren gelungen, sehr rasch und reichlich Zellulose, Hydro-, Hydrat- und Oxyzellulosen sowie Zellulose, die in gebundener Form vorliegt, in Lösung zu bringen; aus Holz und anderen zellulosehaltigen Materialien wird nämlich ungefähr ebenso rasch und vollständig die Zellulose herausgelöst. Die geeigneten Säuren z. B. von 41,3 und 41,4% Chlorwasserstoff liefern 10- und 15prozentige Zellulosenlösungen oder homogene Mischungen mit Zellulose. Die Grenze der Anwendbarkeit finde ich also jenseits des Prozentgehaltes der unserer üblichen rauchenden Salzsäuren; vielleicht beim spezifischen Gewicht 1,211 (14°), das ist bei einem Prozentgehalt von 39,4; gut geeignet sind erst Säuren mit mindestens 39,8% HCl.

Die Chlorwasserstoffsäure wirkt bei niedriger und gewöhnlicher Temperatur nur ziemlich langsam hydrolytisch abbauend auf die Zellulose ein. Daher läßt sich die Polyose durch Abzeugen von Chlorwasserstoff mit oder ohne Verdünnen oder unmittelbar durch Ver-

dünnen z. B. mit Alkoholen, Wasser, Salzlösungen, verdünnten Säuren oder Alkalien als elastische oder gelatinöse Masse ausfällen oder sie läßt sich beim Ausspritzen durch Düsen in Fadenform bringen. Die Lösungen sind geeignet zur Zellstoffgewinnung, zur Darstellung von Zelluloseestern und zur Herstellung elastischer Massen. Als Fiber-Ersatzmittel von Seide u. dgl.

Beispiele

I. 1 Teil Baumwolle wurde mit 12 bis 15 Teilen Salzsäure (Dichte 1,209 bei 11°) bei 11° kurze Zeit gehalten, bis abskatundäne eine viskose Flüssigkeit entstanden ist. Dann wird das Chlorwasserstoffgas (zusammen mit Luftblasen) zum großen Teil abgesaugt und wiedergewonnen. Sodann preßt man die Lösung durch Düsen in Wasser als Koagulationsflüssigkeit.

II. 1 Teil Zellstoff wird mit 6 bis 8 Teilen Salzsäure (Dichte 1,212 bei 15°) in einem Knetapparat zu einer fast klaren, zähen Masse angeteigt und zur Verminderung der Viskosität kurze Zeit stehen gelassen. Dann erfolgt nach bekannten Verfahren die Koagulation des Kolloids.

III. 1 Teil feines Holzmehl wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Teilen Salzsäure (Dichte 1,212 bei 15°) eine halbe Stunde lang verrührt, sodann eine Viertel- bis halbe Stunde stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird dann von unlöslichem Lignin abfiltriert und gefällt.

Patent-Anspruch

Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß zum Lösen Salzsäure höherer Konzentration als 36% Anwendung findet.

Herstellung von haltbaren Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen. Theodor Zak in Lodz (Deutsche Patent-Anmeldung Z. 16032 Klasse 29b vom 3. Mai 1912). Die bis jetzt bekannten Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide mit Hilfe von Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung haben in der Ausführung mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen, namentlich ist es noch nicht gelungen, nach diesem Verfahren Kunstseide von solch feinem Titer herzustellen, wie er nach dem Kollodium- und Viskoseverfahren möglich ist. Die Ursache, welche diesem Umstande zugrunde liegt, ist darin zu suchen, daß die nach den bekannten Verfahren gebildeten Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen stets größere oder geringere Mengen von ungelöstem Kupferoxydhydrat oder Kupferoxydul enthalten, welche Kupferverbindungen sich, während des Lösungsprozesses der Zellulose bei gewöhnlicher Temperatur in erheblichen, bei niedriger Temperatur in geringeren Mengen von Kupferammoniak ausscheiden, und zwar in so feiner Verteilung, daß sie selbst durch feinste Filter nicht gänzlich zu entfernen sind, beim Spinnen sich an den Düsenöffnungen ansammeln, ballen und sie gänzlich oder teilweise verstopfen, wodurch der Faden häufig reißt. Die Düsenöffnungen müssen daher entsprechend weit sein, womit aber sehr feine Einzelfäden nicht gesponnen werden können. Um die Ausscheidung unlöslicher Kupfersalze aus Kupferoxydammoniaklösung und während der Auflösung des Zellstoffs in dieser zu verhindern, hat man vorgeschlagen, bei niedriger Temperatur zu arbeiten und es gelingt unter 5° C Kupferoxydammoniak eine gewisse Zeit haltbar zu machen, jedoch während des Lösungsvorganges der Zellulose selbst bei dieser Temperatur scheidet sich dennoch eine geringe Menge unlöslicher Kupfersalze aus. Sodann wurden chemische Mittel zur Verhinderung von Ausscheidungen vorgeschlagen, die meisten der vorgeschlagenen Mittel beeinträchtigen aber eine vollkommene Lösung der Zellulose, wenn sie vor Zugabe dieser der Kupferoxydammoniaklösung beigefügt werden. Enthält das Kupferoxydammoniak z. B. Glyzerin, Dextrin oder Zucker, so läßt die Zelluloselösung nicht homogen aus, bleibe gelatinös und ist unverspinnbar; es genügt schon 1 g Glyzerin auf 1 Kilo Kupferoxydammoniak, um eine glatte Lösung der Zellulose zu verhindern. Es hat sich nun die überraschende Tatsache ergeben, daß wasserlösliche Ester des Glyzerins oder des Glykols vorzügliche Mittel sind, die Ausscheidung von unlöslichen Kupferverbindungen aus Kupferoxydammoniak während des Lösungsprozesses nicht nur in der Kälte, sondern auch bei einer Temperatur bis zu 21° C gänzlich zu verhindern und es werden selbst bei Gegenwart von größeren Mengen genannter Ester homogene und ausgezeichnet verspinnbare Lösungen erhalten. Am geeignetsten für diesen Zweck erweisen sich die Essigsäure- oder Ameisensäureester des Glyzerins, die Acetine oder das Diformin. Bei Zugabe von größeren Mengen z. B. 15—20 pCt. vom Gewicht der Baumwolle wird die gelöste Zellulose auch vor der Oxydation durch das Kupferoxydammoniak geschützt; ferner zeigt es sich auch, daß der gewonnene Faden besonders in nassem Zustande höhere Festigkeit besitzt. Beispiel: 21 kg schwefelsaures Kupfer werden mittels 60 kg heißen Wassers gelöst und die Lösung abgekühlt. Zur Ausfällung von basischem Kupfersulfat wird eine Mischung von 16,1 kg Natronlauge 38° Bé und 50 kg Wasser in obige Lösung eingerührt. Nachdem das basische Kupfersulfat mehrere Male gewaschen wurde, wird in die dicke, vom überschüssigen Wasser befreite Pasta 1,250 kg Acetin oder Diformin oder ein anderer Glyzerinester eingeführt und die Pasta mittels 64 kg Ammoniakwasser 25-prozentig in Lösung gebracht. Nachdem das basische Kupfersulfat vollkommen in Lösung gegangen ist, was bei Gegenwart von Glyzerinester leicht geschieht, wird die Lösung mit Wasser auf 156 kg eingestellt und 7,1 kg Natronlauge 38° Bé zur Ueberführung des ammoniakalischen Lösung des basischen Kupfersulfats in Kupferoxydammoniak zugegeben. In diese fertige Kupferoxydammoniaklösung werden nun 10 kg gut aufgeschlossene und gebleichte Baumwolle eingetragen und in einem luftdicht verschlossenen Kessel 4—5 Stunden gerührt, worauf vollkommene und klare Lösung erfolgt, welche selbst nach monatelangem Stehen kein Kupferhydrat oder Kupferoxydul ausscheidet. Das Acetin kann auch unmittelbar vor Zugabe des Baumwolle dem fertigen Kupferoxydammoniak zugesetzt werden. Die Herstellung des Kupferoxydammoniaks kann für vorliegenden Zweck nach jeder anderen Methode erfolgen. Patent-Anspruch: Herstellung von haltbaren Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen, welche frei von ungelösten Kupferverbindungen sind und deren gelöste Zellulose gegen Oxydation durch das Kupferoxydammoniak geschützt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulose bei Gegenwart von löslichen Glyzerin- oder Glykolestern, im besonderen von Acetinen oder Diformin in Kupferoxydammoniak in der Kälte oder bei höherer Temperatur gelöst wird.

Patentlisten.

Deutschland.

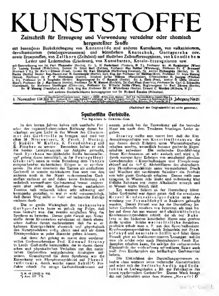
Anmeldungen

29b.	W. 42341.	Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure. — Dr. Richard Willstätter, Berlin-Dahlem. — 21. V. 13.
39b.	B. 70328.	Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Kohlenwasserstoffen; Zus. z. Anm. B. 65892. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 22. I. 13.
39b.	B. 71109.	Verfahren zur Herstellung von in der Wärme plastischen, biegsamen und beliebig formbaren, transparenten Massen. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue bei Stettin, und Dr. E. Bronnert, Dornach i. E. — 31. I. 13.
39b.	C. 22421.	Verfahren zur Polymerisation von aceton- Isopren und Homologen, die mit ungesättigten Verbindungen verunreinigt sind, die keine konjugierten Doppelbindungen enthalten; Zus. z. Anm. C. 20109. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin u. Dr. Oscar Ausbach, Helsingfors. — 15. V. 12.
39a.	C. 24208.	Vulkanisieren von ungleich starken Gummigegenständen. — Th. Gare in New Brighton, England. — 16. V. 11.

Erteilungen

12o.	264402.	Verfahren zur Herstellung von Isopren und seinen Homologen aus Dipenten, seinen Isomeren und Homologen. — Dr. Iwan Ostromißlensky u. Gesellschaft für Fabrikation und Verkauf von Gummiwaren „Bogatyr", Moskau. — 10. I. 12.
12o.	264403.	Verfahren zur Herstellung von Isopren. — Court Carl Kristiania. — 6. VII. 12.
29a.	264116.	Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Fadenmasse aus künstlicher Seide. — Paul Girard, Lyon, Frankr. — 21. II. 12.
39a.	264359.	Stanze zur Herstellung von zwei Kämmen aus einer Platte aus Zelluloid oder ähnlichem Stoffe. — Erste Prager Zelluloid-Kammwarenfabrik Kohn & Lang, Prag. — 22. XI. 11.
39b.	264155.	Verfahren, um das Klebrigwerden bzw. Verharzen der durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogen erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern; Zus. z. Pat. 254020. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln u. Elberfeld. — 24. V. 12.
77h.	264381.	Luftballon mit Zellulosedichtung. — Heinrich Dittmar, München. — 11. VIII. 11.
22h.	264600.	Zelluloseesterlösungen. — Internationale Zelluloseester-Ges. in Sydowsaue. — 5. VII. 12.
39b.	264618.	(Zus. zu 251 663). Dem Hartgummi nahestehendes Produkt. — Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. — 16. XI. 12.
39b.	264819.	(Zus. zu 255 221). Beschleunigung der Vulkanisation von Kautschuken. — Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. — 28. XII. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Gustav Östreich, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pfäffikon i. S.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. November 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 21

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Synthetische Gerbstoffe.

Von Ing.-Chem. G. Grasser, Graz.

In den letzten Jahren haben sich namhafte Forscher der organisch-chemischen Richtung damit beschäftigt, einiges Licht in das Wesen des Chemismus der Gerbstoffe zu bringen, und sind vor allem M. Nierenstein, K. Feist, J. Herzig, C. Biddle, W. Kelley, K. Freudenberg und E. Fischer zu nennen. Besonders haben es sich die beiden Letztgenannten zur Aufgabe gemacht, durch Synthese tanninähnliche Stoffe herzustellen, und gelang ihnen tatsächlich in der Pentagalloylglukose[1]) einen in vieler Beziehung dem Tannin entsprechenden einheitlichen Körper an zu synthetisieren. Da aber einerseits das Tannin als einfachster Gerbstoff in seinem molekularen Bau weit von den anderen noch in der Natur vorkommenden Gerbstoffen entfernt ist und daher keine Bedeutung als technisch verwertbares Gerbmaterial besitzt, andererseits aber selbst die Synthese dieses einfachsten Tannins sich technisch schon sehr schwierig und kostspielig gestaltet, so war es wohl vorauszusehen, daß dieser Weg nicht so bald auf technische Erfolge rechnen durfte.

Die so große Wichtigkeit der technischen Gerbprodukte hatte es jedoch zur Folge, daß man bestrebt war, den zweiten möglichen Weg der Synthese zu betreten. Dieser geht darauf aus, Naturstoffe, deren Konstitution unbekannt ist, durch chemischen Aufbau derart nachzuahmen, daß die so erhaltenen Kunstprodukte chemisch und physikalisch den Naturprodukten völlig gleich sind und als deren Ersatzprodukte in jeder Hinsicht gelten können.

Auf diese Art gelang es zuerst dem verdienstvollen Gerbereichemiker Prof. Edmund Stiasny in Leeds Gerbstoffe herzustellen, die in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten mit den natürlichen Gerbstoffen weitgehendste Analogien aufweisen. Grundlegend für diese Synthesen war die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenolsulfosäure, durch welche zuerst Schiff[2]) Produkte erhielt, die einige Gerbstoffreaktionen aufweisen, jedoch bei der Einwirkung auf die tierische Haut ein nach dem Trocknen brüchiges Leder ergaben.

Stiasny stellte nun zuerst fest, daß die Kondensationsprodukte von Kresolsulfosäuren, die aus diesen durch Erhitzen unter Wasserabspaltung erhalten werden, wesentlich bessere gerbende Eigenschaften aufweisen. Die technische Durchführung dieser Kondensation ist sehr einfach und wird z. B. durch vierstündiges Erhitzen von annähernd gleichen Gewichtsteilen o-Kresolsulfosäure und Phosphoroxychlorid auf ca. 60° C, Abdestillieren des überschüssigen Phosphoroxychlorids unter vermindertem Druck und Waschen mit verdünnter Salzsäure ein Produkt von sehr gutem Gerbkraft erhalten. Dieses stellt eine sirupöse, in Wasser sehr leicht und vollständig klar lösliche Substanz vor, deren Alkalisalze amorph und in Wasser leicht löslich sind.

Ein weiterer Schritt in der Herstellung künstlicher Gerbmittel war damit getan, daß die erwähnten Kresol-Kondensationsprodukte unter Anwendung von Formaldehyd in Reaktion gebracht wurden. Dieser Prozeß war für die Darstellung löslicher Gerbstoffe insofern von Interesse, als man bisher auf diese Art nur wasser- und alkaliunlösliche Kondensationsprodukte erhielt, die als sog. Bakelite in der Industrie künstlicher Harze eine gewisse Rolle spielen. Solche wasserlösliche Reaktionsprodukte erhält man z. B. aus den Kresolsulfosäure-Kondensationsprodukten durch Behandeln mit Formaldehyd und neutralem Sulfit und führt dieser Prozeß glatt zu hochkonzentrierten Lösungen, welche man als solche oder nach Neutralisation durch Eindampfen erhalten kann, die infolge der reduzierenden Eigenschaft der vorhandenen schwefligen Säure auch nach dem Eindampfen ein hellfarbiges Gerbmaterial liefern.

Die Einfachheit des Darstellungsprozesses erlaubte ohne weiteres seine technische Ausnutzbarkeit und erbot sich die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. zur Fabrikation des neuen synthetischen Gerbstoffes. Dieses Werk bringt ihn seit Jahresfrist unter dem Namen „Neradol D"

[1]) B. 45 (1912) S. 916.
[2]) Ann. 178, 173.

in den Handel und stellt dasselbe eine dickflüssige Masse von ca. 33° Bé vor, deren Geruch schwach an Phenol, aber im übrigen Aussehen sehr an die bekannten anderen vegetabilischen Gerbextrakte erinnert. Das Neradol D ist in Wasser in jedem Verhältnisse vollständig klar löslich, dagegen in allen anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von Alkohol, Eisessig und Essigäther, welche das Neradol D bis auf den Gehalt an anorganischen Bestandteilen lösen. Letztere rühren von der Neutralisation des Reaktionsproduktes her und stellen vorwiegend schwefelsaures Natrium vor.

Die wässerige Neradol-Lösung zeigt in ihrem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit vegetabilischen Gerbbrühen und verhält sich gegen nachgenannte Reagentien wie folgt:
Methylorange: sauer reagierend,
Baryumchlorid: weiße in HNO_3 unlösliche Fällung,
Eisensalze: dunkelblaue Färbung,
Gelatine: flockige Fällung,
salzsaures Anilin: weiße Fällung,
basische Teerfarbstoffe: Fällung.

Gegen Salzsäure-Formaldehyd (Stiasny's Reaktion), Bromwasser und Jodwasser zeigt Neradol keine Reaktion, dagegen spricht obiges Verhalten gegen Eisensalze und Gelatine für Stoffe von größter Ähnlichkeit mit den natürlichen Pflanzengerbstoffen.

Auffällig ist der positive Ausfall der Procter-Hirst'schen Reaktion mit salzsaurem Anilin, bei Neradol D trotzdem darin keine Spur von Lignin oder zelluloseähnlichen Stoffen vorhanden ist.

Die quantitative Analyse des Neradols, die gemäß der Vorschrift des J.V.L.J.C. nach der Schüttelmethode mit schwach chromiertem Hautpulver ausgeführt wurde, ergab folgende Werte[1]):

Wasser	34,5 %
Gerbende Stoffe	32,5 %
Lösliche Nichtgerbstoffe	33,0 %
Unlösliches	0,0 %
Asche (Na_2SO_4)	17,4 %
Freie Sulfosäuren	4,3 %

Die als freie Sulfosäure vorhandene Gerbsäure (Neradolsäure) läßt sich durch Alkalien absättigen und ergibt als neutrales Salz eine Substanz ohne Gerbwirkung. Es ist dieser Punkt von besonderer Wichtigkeit für die technische Ausnutzbarkeit des Gerbmittels und soll später darauf zurückgekommen werden.

Gerbversuche, die mit Neradol angestellt wurden, ergaben durch Einhängen einer Ochsenhautblöße in eine 2° Bé starke Neradolbrühe in vier Tagen ein durchgegerbtes Leder von fast rein weißer Farbe, ähnlich dem alaungaren Leder. Dieses neradolgare Leder fiel durch besondere Zähigkeit der Faser wie durch die Fähigkeit, viel größere Fettmengen zu absorbieren, auf, ohne daß ein solch stark mit Fett überladenes Leder (ca. 35 %) sich als überfettet zeigte.

Die Analyse des rein neradolgaren, nicht künstlich gefetteten Leders ergab folgende Werte[2]):

Wassergehalt	15,53 %
Aschegehalt	0,93 %
Natürl. Fettgehalt	1,26 %
Auswaschbare Stoffe	0,00 %
Ledersubstanz Gerbstoff	36,90 %
Ledersubstanz Hautsubstanz	45,38 %
	100,00 %
Rendementszahl	220
Durchgerbungszahl	81,4
Spezifisches Gewicht	0,842

[1]) Grasser, Collegium 1912, Nr. 520, S. 415.
[2]) Grasser, Collegium 1913, Nr. 521, S. 432.

Genannte Zahlen beweisen, daß selbst dieser theoretische Gerbversuch mit reinem Neradol zu Leder ergab, dessen Analysen-Resultate ganz innerhalb der üblichen Werte liegen. Trotz des hohen Aschegehaltes von 17,4 % im Neradol gehen diese mineralischen Stoffe doch nicht ins Leder über, welches den für lohgare Leder üblichen Wert von 0,93 % Asche aufweist.

Bezüglich der Analyse mit Neradol gegerbter Leder ist es von Wichtigkeit hervorzuheben, daß nach den üblichen Untersuchungsmethoden ein höherer Schwefelsäuregehalt gefunden wird, als es der Tatsache entspricht. Alle uns jetzt bekannten Schwefelsäure-Bestimmungsmethoden im Leder fußen darauf, daß nach Veraschung desselben die gebildeten Sulfate als Maß der vorhandenen freien Schwefelsäure direkt angegeben werden, daß die den vorhandenen Basen und der Hautsubstanz entsprechende Säure bzw. der Schwefel vom obigen Werte in Abzug gebracht werden. Nun enthält das Neradol als Gerbstoff eine Sulfosäure, welche durch die vor geschilderten arbeitenden Methoden als freie Schwefelsäure bestimmt wird, trotzdem das mit Neradol gegerbte Leder keine freie Schwefelsäure enthält.

Von besonderer technischer Wichtigkeit ist das gute Mischbarkeitsverhältnis des Neradols mit allen anderen vegetabilischen Gerbbrühen, welche mit Neradol nicht nur keine Fällung, sondern sogar eine Zunahme der Löslichkeit der schwerlöslichen Phlobaphene erfahren.

Am auffallendsten ist dieses Verhalten gegenüber Mischungen von vegetabilischen Gerbbrühen mit Sulfitzellulose-Extrakt, welcher nach den Untersuchungen Yocum's und Faust's[3]) alle vegetabilischen Gerbstoffe mit Ausnahme des Quebrachos durch teilweise Fällung entwertet. Versetzt man eine solche vegetabilische Gerbbrühe vorher mit Neradol und nunmehr mit Sulfitzellulose-Extrakt, so hindert ersteres größtenteils die ausfällende Wirkung der Sulfitzellulose.

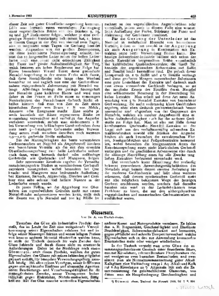
Bringt man z. B. Quebrachoextrakt mit Neradol zusammen, so erfahren die Phlobaphene des ersteren eine ebenso gute Auflösung[4]), als dies durch die Behandlung mit Sulfit und Bisulfit der Fall ist, welch letztere die sog. kaltwasserlöslichen Extrakte liefern. Wenn auch die mit Sulfit vorbehandelten und mit Neradol versetzten Quebrachoextrakte in kaltem Wasser nicht so gut löslich sind, als es bei den noch mit Bisulfit behandelten der Fall ist, so ist doch der Gerbwert der Neradol-Quebrachoextrakte ein weit höherer als jener der mineralstoffreichen, kaltlöslichen Quebrachoextrakte.

Diese gut lösende Eigenschaft des Neradols gegenüber anderen vegetabilischen Gerbstoffen kann praktisch auch dadurch verwertet werden, daß man lohgare Leder durch Behandeln mit einer Neradollösung aufhellt, indem die das Leder dunkel färbenden, an der Oberfläche desselben vorhandenen Gerbstoffe weggelöst werden, ohne daß aber die Lederfaser auch nur auf das geringste angegriffen wird, gegenüber der bekannten Sumachbleiche.

Bezüglich der Anwendungsmöglichkeit des Neradols sei erwähnt, daß dieses sowohl als Angerbestoff für sich oder gemischt mit anderen wie auch als Ausgerbestoff verwendbar ist.

Als Angerbestoff für leichte Oberleder eignet sich besonders eine 4—5° Barkometer starke Neradollösung, in der die entkalkten und gebeizten Blößen 24 Stunden belassen werden und aus der sie nach

[3]) Collegium 1912, S. 337.
[4]) Grasser, Collegium 1912, Nr. 533, S. 420.



dieser Zeit mit guter Oberflächenangerbung kommen. Läßt man hernach einen vierstufigen Farbengang einer vegetabilischen Brühe von den Stärken 9, 15, 24 und 33° Barkometer folgen, welcher je eine zweigradige Neradol-Verstärkung bekommen hat, so kann in diesem Gange in der Zeit von viermal zwei Tagen, also in insgesamt neun Tagen die Gerbung beendet werden. Abgesehen von der großen Zeitersparnis, die diese kombinierte Neradolgerbung erlaubt, besitzt das so hergestellte Leder neben der hellen Lederfarbe noch eine sonst nicht erreichbare Zähigkeit der Faser und große Aufnahmefähigkeit für Fett, welch letzteres ein hohes Rendement zur Folge hat. Einen besonderen Vorteil bietet diese geänderte Neradol-Angerbung in der ersten Farbe auch damit, daß diese Neradolbrühe sehr lange ohne Wechsel benutzbar ist und täglich nur eine der Gerbstoffentnahme entsprechende Zubesserung mit Neradol verlangt. Allerdings bedingt der geringe Säuregehalt des Neradols ganz kalkfreie Häute und wird man daher in der Praxis im Falle einer zu vorzeitigen Neutralisation der Neradolsäure dadurch leicht abhelfen können, daß man von Zeit zu Zeit einen künstlichen Zusatz von Säure z. B. von Milch-, Ameisen- oder Essigsäure macht. Eine solche jeweils künstlich mit Säure regenerierte Brühe ist monatelang verwendbar und verbilligt das Angerbeverfahren wesentlich, zudem man andererseits z. B. bei Verwendung von hellfarbigen Gambirbrühen diese stets nach 5—6maligem Gebrauche außer Verwendung setzen muß, trotzdem dieselben noch meistens 0,9—1,0% gerbende Stoffe enthalten.

Bei der Mannigfaltigkeit der heute verwendeten Gerbmaterialien ist Neradol als Angerbestoff insofern von besonderem Vorteile, als die mit ihm erwirkte Oberflächenangerbung nur helle Lederfarbe sichert auch dann, wenn hernach dunkel- oder mißfarbige Gerbstoffe wie Quebracho und Mangrove, folgen.

Sehr interessante Resultate ergaben die Versuche neradolangegerbte Blößen in verschiedenen Gerbstoffextrakten auszugerben, wobei besonders bei Quebracho und Mangrove eine bedeutende Aufhellung, bei Kastanie, Sumach, Algarobilla, Dividivi und Gambier eine sehr schöne, viel hellere Nuance in der Lederfarbe erzielt wurde.

In jenen Fällen, wo die Angerbung von Oberledern aus irgendwelchen Gründen nicht mit reiner Neradolbrühe aufgenommen werden kann, stellt sich ein Zusatz von 5% Neradol auf 100 kg Blöße berechnet zu den vegetabilischen Angerbebrühen sehr vorteilhaft, indem auch in diesem Falle eine wesentliche Aufhellung der Farbe, Stärkung der Faser und Abkürzung der Gerbdauer resultiert.

Für die Gerbung der Unterleder ist das Neradol in mehrfacher Hinsicht von besonderem Vorteile, indem es fast sowohl in der Angerbung als auch Ausgerbung in Kombination mit Extrakten seine beste Verwendung finden kann. Die heutige Schwerleder-Industrie bedient sich neben der durch Extraktion hergestellten Brühe vornehmlich der kaltlöslichen Quebrachoextrakte, die durch Behandeln der argentinischen Roherttakte mit Sulfit und Bisulfit leicht herstellbar sind. Da jedoch dieser Lösungsprozeß ca. 6% Sulfit und 4% Bisulfit verlangt und diese größeren Mengen mineralischer Substanzen eine gute Löslichkeit der Extrakte und dadurch auch eine etwas verminderte Gerbkraft bedingen, so ist der mögliche Ersatz des Bisulfits durch Neradol eine willkommene Neuerung in der Herstellung löslicher Extrakte. Man erhält auf diese Art unter Anwendung von 5% Neradol Extrakte von besonderer Gerbwirkung, die nicht vollständig klare Gerbbrühen ergeben, aber eben dadurch gerbereitechnisch besser ausnutzbar sind, abgesehen von der Gegenwart des Neradols, welches als rascher Angerbestoff eine erhöhte Aufnahmefähigkeit der Haut für die anderen Gerbstoffe zur Folge hat. Man ist also mit Hilfe dieser kombinierten Quebracho-Neradol-Extrakte in der Lage, sich aus den verhältnismäßig schwachen Extraktionsbrühen sowohl alle Stärken der Angerbebrühen als auch besonders die extraktreichen Flotten, Nachgerbbrühen und Faßgerbextrakte herzustellen, wobei besonders die letztgenannten Arten der Extraktausgerbung einen nicht klarlöslichen Gerbstoff verlangen und die geschilderte Arbeitsweise also durch die alleinige Herstellung eines für alle Zwecke tauglichen Extraktes bedeutend vereinfacht wird.

Die vorstehende kurze Skizzierung der vorläufig bekannt gewordenen Anwendungsmöglichkeiten des Neradols zeigt bereits dessen enorme Bedeutung für die moderne Gerbindustrie und läßt ohne weiteres erkennen, daß diesem synthetischen Gerbstoff nicht nur alle möglichen bekannten Wege der heutigen Gerberei erschlossen werden, sondern daß derselbe berufen sein wird, in der Lederfabrikation neue Probleme zu lösen, die mit den althergebrachten vegetabilischen und mineralischen Gerbmaterialien unausführbar waren.

Glasersatz.

Von Dr. A. von Unruh-Berlin.

Trotzdem das Glas ein industrielles Produkt darstellt, das im Laufe der Zeit eine weitgehende Vervollkommnung seiner Eigenschaften erfahren hat und infolge seiner Massenproduktion und seines billigen Preises von keinem anderen Material übertroffen werden kann, so stellt die Technik dennoch für viele Zwecke dem Glase fehlende und durch dieses nicht zu ersetzende Anforderungen. Daher ist die Nachfrage nach einem Glasersatz, nach einem Produkt, welches die guten Eigenschaften des Glases mit seinen fehlenden möglichst gepaart enthält, für besondere Verwendungsgebiete ziemlich häufig. Bei allen seinen Vorzügen, seiner Indifferenz gegen atmosphärische Einflüsse und chemische Agentien, seiner Bearbeitungs- und Verarbeitungsfähigkeit für die mannigfachsten Zwecke, seiner Transparenz, Isolierfähigkeit gegen Elektrizität, Nichtbrennbarkeit, Billigkeit etc. läßt das Glas manche wertvollen Eigenschaften anderer Kunst- und Naturprodukte vermissen. Es fehlen ihm z. B. Biegsamkeit, Geschmeidigkeit und Elastizität, Bruchfestigkeit, Schwerschmelzbarkeit und Immunität gegen plötzliche und schroffe Temperaturwechsel, welche Eigenschaften sich in den zur Anwendung kommenden Ersatzstoffen mehr oder weniger wiederfinden.

In der Technik versteht man unter Glas ein zusammengeschmolzenes Gemisch einer feuerfesten Säure, zumeist Kieselsäure, seltener Borsäure, Phosphorsäure etc. mit wenigstens zwei basischen Bestandteilen und zwar nimmt man als Normalzusammensetzung guter Alkali-Kalkgläser eine Verbindung von je 1 Äq. Alkali und Kalk zu 6 Äq. Kieselsäure an[1]). Allgemein läßt sich die Zusammensetzung der gebräuchlichsten Glassorten, von denen man als Hauptbedingung Durchsichtigkeit und

[1]) Ost, Lehrb. d. chem. Technol. der Neuzeit 1910, Bd. 1, S. 304.

Durchschnitten verlangt, durch die Formel $n\,K_2O$ (oder $x\,Na_2O$) + $y\,CaO$ + $z\,SiO_2$ ausdrücken[1]. Ein größerer Alkaligehalt muß durch vermehrten Kieselsäurezusatz ausgeglichen werden, da ein Ueberschuß an Alkalien „kranke“ Gläser liefert. In Bleigläsern ist der Kalk durch Bleioxyd und in den Barytgläsern das Blei durch Baryum ersetzt. Demnach kommen mannigfache Abänderungen vor, die Zusammensetzung und damit zusammenhängend den Eigenschaften der Gläser variieren. Die Firma Schott & Gen. in Jena hat sich durch die Fabrikation derartiger Glassorten, die sich besonders durch ihre Widerstandsfähigkeit und optische Verwertbarkeit auszeichnen, einen hervorragenden Namen erworben. Im allgemeinen erfüllen die nach obigen Verhältnissen hergestellten Gläser die meisten der an sie gestellten Anforderungen. Dennoch ist die Technik stets bemüht, diesen in noch weit höherem Maße zu entsprechen, und es ist ihr auch hier gelungen, die weitgehendsten Wünsche durch Herstellung von Ersatzmitteln des Glases, die dessen Eigenschaften bisweilen weit übertreffen, zu erfüllen.

Nach der oben angeführten chemischen Definition des Glases müssen alle anderen nicht in deren Rahmen fallenden Produkte oder Kompositionen als Glasersatzmittel aufgefaßt werden, auch wenn sie sich äußerlich vom Glas nicht unterscheiden lassen. So kommt z. B. seit einigen Jahren ein als Quarzglas bezeichnetes künstliches Erzeugnis in den Handel, das von dem Aussehen des Glases dennoch in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung von diesem wesentlich verschieden ist, da es keine basischen Bestandteile enthält, sondern nur aus reiner Kieselsäure besteht. Dieser Glasersatz hat in den letzten Jahren eine große Bedeutung erlangt. Die in der Natur als Bergkristall in klaren durchsichtigen Kristallen vorkommende, kristallisierte Modifikation des Quarzes wurde in älterer Zeit häufig zu Gefäßen und Luxusgegenständen[2] verschliffen. Heute ist es durch bequeme Erreichung hoher Temperaturen mit Hilfe des elektrischen Ofens gelungen, derartige Erzeugnisse aus Quarz in Form von Sand durch Schmelzen künstlich herzustellen. — Die ersten Versuche, Glasgegenstände aus Quarz vor dem Knallgasgebläse zu erzeugen, wurden bereits vor der Mitte des 19. Jahrhunderts ausgeführt. So gelang es dem Franzosen Gaudin im Jahre 1839, im Knallgasgebläse kleine Kugeln und Röhren aus Quarz herzustellen[3]. Armand Gautier[4] arbeitete bereits 1869 mit Röhren und Thermometern aus Quarz im Laboratorium der Hautes Études de la Sorbonne und wußte schon damals, daß sich dieses Material ebenso wie Glas schmelzen und verarbeiten läßt. Der Engländer E. V. Boys benutzte 1889 Quarzfäden und Quarzröhren wegen der geringen Ausdehnung des Quarzes zur Herstellung genauer Meßinstrumente[5]. In der Sitzung der Académie des sciences vom 19. März 1900 berichtete A. Dufour[6] über ein Thermometer aus geschmolzenem Quarz zur Messung höherer Temperaturen bis zu 900° und wies dabei auf die Vorzüge des Quarzes gegenüber dem Glase für Spektroskopröhren hin. Von dieser Zeit ab datierte erst die eigentliche fabrikationsmäßige Herstellung von Quarzglas, die es ermöglichte, Gegenstände von praktisch brauchbarer Größe herzustellen. Größere Mengen Bergkristall wurden zuerst von Heraeus in Hanau im Iridiumofen im Knallgasgebläse geschmolzen. In der Sitzung der Bunsen-Gesellschaft (1. Mai 1902) erwähnte er, daß es ihm gelungen wäre, im geschlossenen Iridiumrohr 2200° zu erzeugen, bei dieser Temperatur Quarzkristalle zu schmelzen und aus der Schmelze Kölbchen und Röhren herzustellen. In Vereinigung mit Dr. Siebert & Kühn in Kassel führte Heraeus dann die Erzeugung von Quarzgefäßen fabrikmäßig aus und schmolz zuerst große Mengen Bergkristall im Iridiumofen in einer großen Knallgasflamme (D. R.-P. 175363). In die gleiche Zeit fielen die Versuche zur Herstellung von Quarzgeräten der Firma Schott in Jena, von Shenstone in London und Dufour & Le Chatelier in Frankreich. Schott verwendete den elektrischen Lichtbogen.

Einen großen Fortschritt bedeuteten die in den Jahren 1902 und 1903 ausgeführten Versuche von August Völker in Deutschland und J. Frank Bottomley in England, Quarz in Form von Sand im elektrischen Ofen zu schmelzen. Hierdurch gelang es, ein bedeutend billigeres Produkt herzustellen, das jedoch im Gegensatz zu dem von Heraeus & Shenstone zubereiteten Material den Uebelstand der Undurchsichtigkeit aufweist und daher für optische und photochemische Zwecke ungeeignet ist[7].

Seitdem hat sich die Quarzglasfabrikation dahin entwickelt, daß das Knallgasgebläse nur ausschließlich zur Herstellung durchsichtiger Quarzgeräte und Weiterverarbeitung der im elektrischen Ofen gewonnenen ersten Produkte dient, während zur Herstellung großer Geräte der elektrische Lichtbogen oder Widerstandsofen allein in Betracht kommt[8]. Am besten scheint sich das Völkersche System mit Widerstandserhitzung bewährt zu haben (D. R. P. 209421)[9]. Die größten Schwierigkeiten liegen in der Herstellung eines blasenfreien und durchsichtigen Produktes, in der Verhinderung von Ueberhitzung, da Verflüssigung und Verflüchtigung dicht beieinander liegen (1800°) und in der Vermeidung der Reduktion zu Silicium in Berührung mit Kohlenstoff. Um ein Quarzglas von möglichst geringem Ausdehnungskoeffizienten zu erzeugen, wird der Bergkristall vor dem Schmelzen in kleinen Stücken auf 1000° erhitzt und dann schnell in kaltes Wasser getaucht. Diese Operation wird mehrfach wiederholt. Das D. R. P. 157464 von J. Bredel in Höchst a. M. schützt ein Verfahren, nach dem Quarzglas zuerst aus Quarzsand, Kieselerde und dgl. hergestellt wurde. Danach schmilzt man den Rohstoff zusammen, zerschlägt die Schmelze alsdann in Stücke und erzeugt Unempfindlichkeit gegen Wärmeänderungen dadurch, daß man die Stücke wiederholt hoch erhitzt und dann in kaltem Wasser abschreckt. Die nach dem Heraeusschen und Shenstoneschen Verfahren vor dem Knallgasgebläse hergestellten durchsichtigen Quarzgeräte finden wegen ihres hohen Preises und der verhältnismäßig geringen Dimensionen keine allzu große Verwendung. Im Gegensatz zu diesen zeichnen sich die undurchsichtigen nach dem Völkerschen, von der Firma Völker & Co. in Beuel a. Rhein hergestellten, resp. nach dem Bottomleyschen, vom Thermal Syndicate, Ltd. in Wallsend bei Newcastle on Tyne ausgeführten Verfahren hergestellten Gegenstände von atlasglänzendem Aussehen durch ihre Wohlfeilheit und enorme Größe aus, die eine industrielle Verwendung z. B. für Retorten, lesegen Kessel, Abdampfschalen, Schwefelsäurekonzentrationsschalen etc. gestattet[10]. Im Laboratorium können Quarzgeräte in den meisten Fällen das Platin ersetzen. Da das Material nur aus Kieselsäure besteht, ist es sehr indifferent gegen Säuren. Es wird nur von Flußsäure und Phosphorsäure, eher von letzterer erst oberhalb 400° angegriffen[11]. Die hervorgehobene Eigenschaft

---

[1] Muspratt: Ausführliches Handbuch d. chem. Industrie, 5. Aufl. S. 477 (1904).

[2] Tschermak: Mineralogie, 4. Aufl. 1894, S. 387.

[3] Compt. r. d. Acad. d. sciences 8, 678, 711 (1839).

[4] Chem. Ztg. 1900, S. 235, XXVII.

[5] Zschr. f. ang. Chem. XXIII, S. 1057, 1910.

[6] Chem. Ztg. 1900, S. 299, XXVII.

[7] Dr. Gunther: Dammer: chem. Techn. der Neuzeit 1911, Bd. I, S. 620.

[8] Dr. Völker: Zschr. f. angew. Chem. XXIII, S. 1538, 1910, Chem. Ztg. XXXVI, Repert. S. 687, 1912.

[9] Dr. Völker: Zschr. f. angew. Chem. XXIII, S. 1851, 1910.

[10] A. Pohl, Chem. Ztg. 1912, S. 656, XXXVI.

des Quarzglases ist seine Unempfindlichkeit gegen die schroffsten Temperaturwechsel. Das glühende Material in kaltes Wasser getaucht, hält sich unverändert. Daher findet es bereits ausgedehnte Verwendung in der Beleuchtungs- und Heizungsindustrie [13])

Das Quarzglas hat die Neigung, sich zu entglasen, d. h. bei hohen Temperaturen aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand überzugehen, wodurch die guten mechanischen Eigenschaften zum großen Teil verloren gehen [14]). Ferner wird es durch die Oxyde der Schwermetalle, alkalischen Erden und Alkalien stark angegriffen. Ein Material, das diese Uebelstände nicht aufweist, sich sonst aber wie Quarzglas verhält, ist das Siloxyd, welches durch Erschmelzung von kohlensauren Gläsern, aus Gemengen von reiner Kieselsäure mit Zirkonoxyd, Titanoxyd usw. hergestellt wird. Diese Siloxyd-Produkte unterscheiden sich von den eigentlichen Gläsern im chemischen Sinne dadurch, daß sie aus Kieselsäure und sauren Oxyden bestehen, während das eigentliche Glas aus Kieselsäure und basischen Oxyden zusammengesetzt ist [15]).

Es ist selbstverständlich, daß man von Anfang an sein Augenmerk auf die in der Natur vorkommenden Mineralien von glasähnlichen Eigenschaften richtete, um einen Glasersatz zu schaffen. Abgesehen von dem vorerwähnten Quarz fanden von solchen nur der Glimmer und das Marien- oder Frauenglas Verwendung. Noch vor einigen Jahrzehnten wußte man mit dem Glimmer nicht viel anzufangen, höchstens benutzte man ihn im Ural und in Peru zu Fensterscheiben [16]), während er heute zur Herstellung von Scheiben, Lampenzylindern und besonders in der Elektrotechnik in großen Mengen verwendet wird.

Die Glimmer, insbesondere Doppelsilikate von basisch metakieselsaurer Tonerde mit metakieselsaurem Kali oder Natron ($KH_2Al_3Si_3O_{12}$ oder $K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) finden sich hauptsächlich in Bengalen, China, Sibirien, Kanada, den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Peru und Skandinavien, zumeist in größeren Lagern in echt hartem Feldgestein eingebettet. Durch Sprengen wird der Glimmer freigelegt, dann in Platten gespalten und so in den Handel gebracht [17]). Ungewöhnlich große Stücke kommen aus Sibirien und Ostindien [18]).

F. W. Clark [19]) unterscheidet neben den perlmuttartigen (Alkali-, Granit- oder Feuerglimmern) z. B. Muscowit (Kaliglimmer), Paragonit (Natronglimmer), Lepidomelan (Eisenglimmer), Lepidolith (Lithiumglimmer), ärmere (Magnesia-, Pyroxene- oder Wasser-)Glimmer, wie Phlogopit (Magnesiaglimmer), Biotit (Eisen-Magnesiaglimmer), Zinnwaldit (Lithiumglimmer). Der Kaliglimmer (Muscowit) ist wasserhell, zumeist rötlich bis braun, oft auch grün oder grünlich gefärbt. Alle Glimmer kristallisieren monoklin und sind besonders durch ihre vollkommene und weitgehende Spaltbarkeit nach einer Fläche ausgezeichnet. Die Blätter sind farblos, durchsichtig, elastisch, biegsam und hitzebeständig und deshalb zur Herstellung von feuerfesten Scheiben, Lampenzylindern, Ofenfenstern, Schutzbrillen für Feuerarbeiter usw. vorzüglich geeignet. Die größeren Mengen finden Verwendung als Isoliermaterial in der elektrischen Industrie (Mikanit).

Neuerdings ist es auch gelungen, den natürlichen Glimmer durch Kunstprodukte zu ersetzen. Nach dem

[13]) A. Pfaff, Chem. Ztg. XXXVI, S. 665.
[14]) A. Blake, Die Glashütte, 1911, Bd. 2, Nr. 43—46.
[15]) Dr. Ing. Fritz Thomas, Chemiker-Ztg. XXXVI, S. 25 bis 27, 1912.
[16]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1903, 51, S. 665.
[17]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1903, 51, S. 665.
[18]) Tschermak, Mineralogie, 4. Aufl. 1894, S. 533.
[19]) G. W. Colles, Ueber Glimmer und Glimmerindustrie, Journ. Frankl. Inst. 1905, 160, 191.

Ver. Staat. Am. Pat. 885934 von F. J. Michelsen schmilzt man in einem elektrischen Ofen bei 30—40 Volt und 1500—3000 Ampère ein Gemisch von 45,5 Teilen Seesand, 12 Teilen Bauxit und 30,5 Teilen gebrannter Magnesia zusammen und trägt in die geschmolzene Masse 14 Teile 90 prozentiges Alkali ein. Bei langsamem Erkalten in feuchter Luft erhält man einen Glimmer von der Zusammensetzung 44,2% SiO_2, 10,5% Al_2O_3, 29,4% MgO, 9,9% K_2O und 5,7% H_2O. Bei Verwendung von Siliziumelektroden macht man 46,5 Teile Seesand, 40 Teile Bauxit und 16,5 Teile Ätzkali, wodurch folgendes Produkt erzeugt wird: 45,2% SiO_2, 38,5% Al_2O_3, 11,8% K_2O und 4,5% H_2O.

Auch der in der Natur als Frauenels oder Marienglas sich vorfindende, monoklin kristallisierende Gips ($CaSO_4 + 2H_2O$) ist wegen seiner Spaltbarkeit nach einer Richtung und wegen seiner Durchsichtigkeit zuweilen als Glasersatz herangezogen worden. Seiner ausgedehnteren Anwendung steht jedoch die Seltenheit des Vorkommens, besonders in größeren fehlerfreien Stücken, und die Weichheit des Materials im Wege. Im Altertum benutzte man es für die Fenster an Bienenstöcken, später an Heiligenbilder gehängt als Sinnbild der Reinheit und Keuschheit [20]). Jetzt dient das Material bisweilen als Glasersatz an Apparaten oder für dekorative Zwecke.

Von größerer Bedeutung sind die in den letzten Jahrzehnten gemachten Erfindungen zur Herstellung von Glasersatzstoffen aus organischen Stoffen, von denen die Produkte der Umwandlung der Zellulose, eiweißähnliche Stoffe, sowie Kondensationsprodukte aus Harnstoff, Phenol und verwandten Stoffen besonders erwähnenswert sind. Von den technisch verwerteten Zellulosederivaten verdienen sowohl die Hydrozellulose und Zellulosehydrate als auch die Viskose, die Nitrozellulosen und die Fettsäureester der Zellulose Beachtung.

Die Hydrozellulose ist schon seit langem in Form von Pergamentpapier bekannt. Taucht man Papier in ein Gemisch von 1 kg Schwefelsäure mit 125 g Wasser ungeleimtes Papier einigen Sekunden ein und wäscht jede Spur Säure sorgfältig mit Wasser aus, so erhält man ein vegetabilisches Pergament, welches dem echten, tierischen Pergament ähnelt. Auf dem Papier bildet sich ein gelatinöser Ueberzug, der es durchsichtig, zähe, fest und wasserdicht macht. In Wasser gelegt wird es weich, ohne wesentlich an Festigkeit zu verlieren und ohne aufzuquellen. Nach neueren Ansichten beruht die Einwirkung der Schwefelsäure neben einer Bildung von Hydrozellulose auf der Entstehung eines stärkeähnlichen Körpers, des Amyloids. Zinkchloridlösung wirkt ebenso wie Schwefelsäure.

Weil das Pergamentpapier nicht vollkommen durchsichtig, sondern nur durchscheinend ist, wird es besonders als Ersatz für mattiertes Glas verwendet, z. B. für die Fenster von Aborten, Baderäumen, Kliniken, Treppenseiten, Baracken, Feldlazaretten, provisorischen Holzbauten etc. Vor dem Glas hat es den Vorzug, nicht spröde und deshalb unzerbrechlich zu sein. Die rauhe Oberfläche macht es im Gegensatz zum glatten Glase, auf dem Bleistift-, Tinten- und Tuschestriche nicht haften, dazu geeignet, zum Durchpausen von Bildern, Zeichnungen, Landkarten etc. zu dienen.

Mannigfach sind die Produkte, die aus Zellulosehydrat bestehend, in vielen Fällen eine Rolle als Glasersatz spielen können. Besonders sind dies die aus den Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniaklösung gewonnenen Erzeugnisse. So werden z. B. nach dem D. R. Pat. 186766 und dem Zusatz-D.

[20]) Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie, 4. Aufl. 1894, S. 532.

R.-Pat. 188113 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld durchsichtige Filme für photographische Zwecke aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak hergestellt. Als Fällungsmittel wird konzentrierte Kali- oder Natronlauge verwendet. Nach dem D. R.-P. 187896 der Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Hanau (Franz. Pat. 377 325) lassen sich aus in Kupferoxydammoniak gelösten Zellulosen mit Natronlauge Stäbe, Stangen, Bänder, Platten, Scheiben von großer Zugfestigkeit fabrizieren, indem man die sich bildenden Körper nur so lange in der koagulierenden Flüssigkeit läßt, als nötig ist, um ihnen die gegebene Form äußerlich zu erhalten. Weiterhin läßt man die Koagulation an freier Luft vor sich gehen. Das feste Gebilde wird nochmals ½ Stunde in Natronlauge und alsdann 10 Minuten in angesäuertes Wasser gebracht, wodurch es vollkommen entfärbt wird und ein glänzendes Ansehen erhält. E. Cinmière in Paris (D. R. P. 201915) erzeugt für die verschiedensten Zwecke verwendbare durchsichtige Zellulosehäute, platten etc., indem er Auflösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak auf der Oberfläche eines festen Körpers ausbreitet und trocknen läßt. Den Gummi bringt man alsdann in ein Säurebad, z. B. verdünnter Salzsäure, in dem sich das in der Masse enthaltene Kupfer leicht und vollkommen löst und entfernt schließlich die Säure durch Waschen mit Wasser. Nach dem Trocknen läßt sich die Schicht im ganzen von dem Körper ablösen. Nach dem D. R. P. 205884) von Ph. Friedrich in Charlottenburg erhält man sehr feste glasartige durchsichtige Zellulosegebilde von hohem Glanz aus Zelluloselösungen in Kupferoxydammoniak, indem man die Lösungen mit wässerigen Alkalichloridlösungen unter Zusatz von geringen Mengen Alkalihydroxyd koagulieren läßt. Ebenfalls außerordentlich durchsichtige klare Massen, Filme etc. erzeugt man nach dem Ver. Staat. Amer. Pat. 983139 (D. R. Pat. 237717) von Dr. R. Homberg in Charlottenburg dadurch, daß man vor der Fällung der Zellulose aus einer Lösung in Kupferoxydammoniak in gewöhnlicher Weise einen Aldehyd, z. B. 10—40% Formaldehyd, zusetzt. Die Wirkung des Aldehyds besteht darin, daß solche Lösungen beim Trocknen klare, durchsichtige Präparate liefern, während ohne Aldehydzusatz die Masse opak bleibt.

Besonders wertvoll und mannigfach in seiner Verwertung zur Herstellung von Glasersatz ist die Viskose, die nach dem D. R. P. 70999 durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Alkali auf Zellulose erhaltene Natronsalz der Zellulosexanthogensäure. Die Eigenschaft der Viskose, durch Säuren und Salzlösungen (Ammoniumsalze) unter Abscheidung von Zellulose koaguliert zerlegt zu werden, kann dazu dienen, die Zellulose in die Form von durchsichtigen Massen zu bringen, sei es in Form von Häuten, Filme, Platten etc., sei es in Form von dickeren Massen, die für die verschiedensten Zwecke Verwendung finden können.

So schützt das D. R.-P. 178444 von T. Ronelli hon de Chazalina in Abbeville in Frankreich ein Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes dadurch gekennzeichnet, daß man eine Viskoselösung in dünner Schicht auf gewebeartigen oder aus Metallgeflechten hergestellten Verstärkungseinlagen zum Gerinnen und Gelatinieren bringt. Die Verstärkungseinlagen verhindert das Zusammenschrumpfen der Masse, wodurch sie fast völlig durchsichtig bleibt. Durch einen unverbrennbaren Firnis kann die aufgetragene Masse geschützt werden. Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, daß man die Einlagen in die Viskoselösung eintaucht, diese mit den üblichen Koagulationsmitteln zum Gerinnen bringt und dann trocknen läßt. Das Endprodukt bildet biegsame, nahezu durchsichtige Flächen und wird zur Herstellung von Fenstern, Tragegefäßen, Wasserleitungsröhren, Zeltleinen, Wänden etc. benutzt.

W. Menachian[18]) stellt wasserlösliche Zellulosexanthogenat durch Behandlung von Zellulose mit 15—18% Natronlauge und Schwefelkohlenstoff her und bereitet aus der Lösung durchsichtige Filme, die öl- und luftdicht sind, indem er die Viskoselösung auf glatte Flächen gießt und die Masse durch Kochen mit Kochsalz fixiert. R. W. Strehlenert[19]) berichtet über die Abscheidung der Zellulose aus der Xanthogenatlösung zur Herstellung von Häutchen, Filme etc.

Ein aus Viskose hergestelltes Produkt ist das unter dem Namen Zellophan in den Handel gelangende Zellulose-Glashaut-Papier. Dieses stellt einen vorzüglichen Ersatz für Glas, Glimmer, Zelluloid, Gelatinefolien etc. dar und wird von der Fabrik in Thaon les Vosges in Frankreich in endlosen Rollen und allen Stärken geliefert. Ausgezeichnet ist das Produkt dadurch, daß es schwer brennbar ist und nicht bricht. Nach dem D. R. P. 237152 von Dr. E. Brandenberger in Thaon les Vosges wird die Zellulose aus der Viskoselösung durch Ammoniumsalzlösung in dünner Schicht koaguliert und das so entstehende Häutchen durch mehrere mit Reinigungsflüssigkeit und Säuren beschickte Behälter geführt.

Dr. M. Müller in Altdamm (D. R. P. 187947) stellt glänzende Bänder, Filme oder Platten aus Viskose durch Koagulation mittels Schwefelsäure her, in der ein Sulfat gelöst ist. Ein geeignetes Bad erhält man z. B., wenn man 48 g Natriumbisulfat in 50 kg Wasser löst und 7 kg Schwefelsäure von 66° hinzufügt. Die Säurekonzentration entspricht dann etwa 20%. Künstliche Filme erhielten Courtauld & Co. und L. P. Wilson in London durch Einführung von Viskose in ein Bad aus Glukose oder einer anderen Zuckerart mit oder ohne Salzzusatz. Ein gutes Bad besteht aus 10%ige Schwefelsäure und 30% Glukose (Engl. Pat. 21405 vom 26. September 1907). Die Herstellung von in Mineralsäuren in glänzenden Häutchen etc. verarbeitbaren von Sulfidverbindungen freien Zelluloselösungen aus Viskoselösungen schützt das D. R. P. 209023 der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. in Kinsterbach a. M. Gießt man zu einer Viskoselösung von 1% Zellulosegehalt Schwefelsäure in Lösungen von 0.1%, hinzu, so wird eine Zelluloseabscheidung vermieden. Darauf setzt man zur Lösung gerade so viel Aluminium- oder Chromsalz hinzu, als zur Zersetzung der Sulfide erforderlich ist. Dies erkennt man am Aufhören der Entwicklung von Schwefelwasserstoffblasen und an der neutralen Reaktion der Flüssigkeit. Aus der so hergestellten neutralen Lösung scheidet sich beim Stehen eine verhältnismäßig reine Zelluloseverbindung ab, die mit mäßig konzentrierter Natronlauge Lösungen ergibt, aus denen sich durch geeignete Koagulierung mit Mineralsäuren glänzende Häutchen etc. herstellen lassen.

Durch Behandlung von Viskose mit oxydierenden Substanzen (Mangansalzen) werden beständige, in Alkalien und Wasser leicht lösliche Produkte erhalten. Aus diesen Lösungen hergestellte Filme, Platten etc. können durch Säuren, Metallsalze, Dampf, trockene Hitze oder langes Lüften unlöslich gemacht werden (Ver. Staat. Amer. Pat. 980648 von Leon Lilienfeld in Wien).

Eine ungeheure Wichtigkeit haben im letzten Jahrzehnt die Nitrozellulosen zur Herstellung durchsichtiger Massen gewonnen. Sie werden dabei zumeist entweder als Kollodium oder aber als Zelluloid verwendet. Ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus reiner Nitrozellulose von völlig durchsichtiger homogener Beschaffenheit schützt das D. R.-P. 197153 von J. N. Ludwig. Nach der Verflüchtigung des im Kollodium enthaltenen Lösungsmittels (Alkohol, Äther) wird die zurückbleibende plastische Masse in

[18]) Chem. Ztg. XXXIV S. 454, 1900.
[19]) Chem. Ztg. XXXIV S. 1100, 1900.

Zustande dem beginnenden Erstarren geformt. E. Herstein in Bayonne (Ver. Staat. Amer. Pat. 879871) tränkt die Zellulose in Form von Papier oder Baumwolle in ein Gemisch von etwa 63% Schwefelsäure, 10% Salpetersäure und 27% Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (nicht über 20°), wodurch die Zellulose in eine gelatinöse, durchscheinende Masse verwandelt wird. Je nach der Berührung mit Alkalien findet schnelle Gelatinierung und Bildung einer plastischen, durchsichtigen Masse statt, die geformt und nach dem Trocknen beliebig bearbeitet werden kann. — Oberflächlich gefärbte transparente, als Glasersatz dienende Zelluloidplatten werden durch kurzes Eintauchen derselben in ein aus der alkoholischen Lösung eines Anilinfarbstoffes, Schellack und Sandarak bestehendes Bad gewonnen (D. R. P. 115725 von Baumeher & Co.). Die so präparierten Platten können an Stelle von gefärbten Glasplatten als Scheiben für Signallaternen benutzt werden.

Durch Zusatz von Kasein zu gewöhnlichem Zelluloid erzeugt man eine billigere zelluloidähnliche Masse. An Stelle von Kasein kann man auch eine Verbindung von Kasein mit einem Metalloxyd einsetzen. Will man einen durchsichtigen Stoff erzielen, so ist das Aluminiumkaseinat für diesen Zweck am geeignetsten (D. R. P. 138783 und Zusatz D. R. P. 139905 von H. E. Franquet in Paris).

(Schluß folgt.)

Ballon- und Aeroplanstoffe.

Von [illegible] (Schluß.)

II. Teil. — Die Prüfungen der Roh- und Fertigfabrikate.

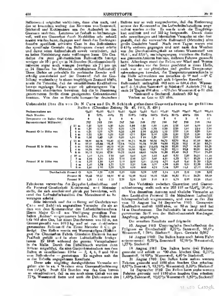
VI. Zum Schluß soll noch auf die Methoden eingegangen werden, welche Heety in großer Anzahl zur Bestimmung der Verwendungsfähigkeit von Geweben für Ballonstoffe, welche sich nicht auf die Feststellung der Zerreißfestigkeit und Gasdichte gründen, angestellt hat. Man trennt zunächst die gummierten, doublierten Gewebe voneinander und unterzieht die Einzelgewebe mikroskopischer Prüfung. Schon die mehr oder weniger leichte Trennbarkeit der Gewebe läßt einen Schluß auf die Beschaffenheit des Kautschuks nicht zu, gibt einen ersten Anhalt über etwa vorhandene Mängel des Gewebes und den Grad dieser Schädigung. Unter dem Mikroskop ist nachzuweisen zu erkennen, ob der Kautschuk oxydiert ist, ob möglichst vollständige Ausfüllung der Gewebeporen mit Kautschukmasse stattgefunden hat, ob demnach die Einzelschichten hierin dagegen Zusammenhang besitzen. Es folgt nun die Benzinprobe, durch welche eventuelle Schädigungen (Oxydation) des Kautschukmasse noch deutlicher erkennt werden. Je mehr die Oxydation der Kautschuklage vorgeschritten ist, desto klarer bleibt die Lösung. Zur Anstellung dieser Benzinprobe schneidet man aus dem gummierten Gewebe rechteckige Proben von etwa 5 g Gewicht heraus, behandelt diese mehrere Tage mit Benzin, sieht die durchaus klare Lösung ab und läßt sie ruhig stehen. Je nach dem Oxydationsgrade des Kautschuks trübt sich innerhalb 3 Tagen die Benzinkautschuklösung mehr oder weniger und man kann darnach die Schädigung des geprüften gummierten Gewebes bemessen. Genauere Ergebnisse erzielt man durch Bestimmung der Viskosität der erhaltenen Lösungen, welche direkt Vergleichswerte liefert. Je stärker die Kautschuklage oxydiert wurde, desto geringere Viskosität zeigt die Benzinlösung. Durch mikroskopische Betrachtung der getrennten Gewebeschichten, besonders aber durch die Benzinprobe läßt sich beurteilen, ob bei der Fabrikation der Ballonstoffe oxydierter, minderwertiger Kautschuk verwendet wurde. Die Güte des Kautschuks ist für die Haltbarkeit der Stoffe und der daraus gefertigten Ballonhülle mit in erster Linie maßgebend. Proben einer Ballonhülle, welche längere Zeit in Berührung mit Wasserstoffgas, welches als Verunreinigung Schwefel- oder Arsenwasserstoff enthält, gewesen ist, geben bei der Benzinprobe schnell eine wenig viskose Lösung. Auch Schwärzung eines mit Bleizucker getränkten Filtrierpapierstreifens (Bleipapier) gibt über Anwesenheit solcher Verunreinigungen Aufschluß. Sind die Schädigungen der Ballonhülle schon weitgehender, so benutzt man anstatt Benzin Azeton oder Aldehyde als Lösungsmittel. Diese verschiedenen Untersuchungen: Art der Einzelgewebetrennung, mikroskopische Prüfung der Einzelgewebeschichten, Benzinprobe bzw. Lösung in Azeton und Aldehyden, gestatten nicht nur die Beschaffenheit des für den Ballonhüllen zweckdienlichsten Stoffs zu bestimmen, sondern lassen auch ohne viel Mühe eine ständige Kontrolle des im Gebrauch befindlichen Ballonhüllen zu. Kleine Proben der Hülle eines benutzten und lange gelagerten Ballons können auf diese Weise vor jeder neuen Auffahrt des Ballons auf etwa eingetretene bedenkliche Schädigungen des gummierten Gewebes geprüft und je nach Ausfall dieser Untersuchungen geeignete Vorkehrungen und Maßregeln ergriffen werden.

Wichtig bei der Warmvulkanisation ist eine Prüfung, ob der Stoff noch genügend vulkanisiert ist. Um dieses festzustellen, nimmt man ein Stück des oben vulkanisierten und ausgekühlten Stoffes, löst die Gewebe voneinander, aber ohne ein Quellungsmittel anzuwenden, und prüft die freigelegte Gummischicht mit den Fingern etwas aufeinander. Lösen sich diese Schichten leicht wieder ab, ohne ohne von selbst auseinanderzugehen, so ist die Gummischicht gerade gut vulkanisiert. Bei dem Ablösen dürfen die Gummischichten nicht teilweise aneinander haften bleiben, aber wohl das Gefühl hinterlassen, daß der Gummi noch etwas klebt. Erst nach einiger Zeit darf der Gummi anfangen auszuschlagen, sonst ist er zu stark vulkanisiert. Bei der Kaltvulkanisation mit Schwefelchlorür ist es wichtig, daß nach der Vulkanisation die Salzsäure vollständig entfernt ist; es ist demnach eine Prüfung des Stoffes mit Silbernitrat auf Salzsäure ratsam. Man schneidet von der Seite des Stoffes einen Fetzen Stoff ab und erwärmt ihn kurze Zeit in wenig destilliertem Wasser. Hierbei wird das Kautschukchlorid von dem Wasser praktisch nicht aufgenommen, sondern nur das eventuell vorhandene Stearinchlorid. Zu dem Wasserauszug gibt man ein paar Tropfen chemisch reiner Salpetersäure und etwas in Wasser aufgelösten Silbernitrat. Fällt ein dicker, käsiger, weißer Niederschlag aus, so ist nicht alle Salzsäure entfernt und der Ballonstoff muß weiter gelüftet werden. Zeigt sich der Niederschlag nur in Form einer Trübung, so ist kaum Salzsäure mehr vorhanden.

Kapitel III.

Mitteilungen aus der Praxis.

Die Hauptforderung, die man an einen Ballonstoff stellen muß, ist gasundichte. Im allgemeinen soll also der Stoff das Austreten der Gasfüllung durch die



Ballonwand möglichst verhindern, dann aber auch, und das ist besonders wichtig, das Eintreten von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure aus der Außenluft in den Gasraum verhüten. Letzteres ist deshalb so bedeutungsvoll, weil ein Gasverlust durch Nachfüllen sehr schnell ersetzt werden kann, dagegen wird durch das Eindringen fremder spezifisch schwerer Gase in das Balloninnere das spezifische Gewicht des Ballongases derart erhöht und damit seine Auftriebskraft soweit vermindert, daß er keine Nutzleistung mehr vollbringen kann. Die Gasdichte der jetzt gebräuchlichen Ballonstoffe beträgt weniger als 10 l pro qm in 24 Stunden (Kontinentalstoff), teilweise sogar noch weniger (weniger als 7 l pro qm in 24 Stunden bei Metzeler metallisiertem Ballonstoff). Diese Dichte ist jedenfalls für praktische Zwecke vollständig ausreichend und der Umstand, daß die Gasfüllung wochenlang in einem tragfähigen Zustand bleibt, sowie die Tatsache, daß die verschiedenen Kraftballons bereits tagelange Reisen unter oft schwierigsten Verhältnissen erfolgreich bewältigen, daß die in Benutzung genommenen Stoffe einen genügenden Gebrauchswert besitzen. Von den in Betracht kommenden deutschen

Ballons war so weit vorgeschritten, daß die Entleerung seitens des Kommandos des Luftschifferbataillons angeordnet werden mußte. Es wurde noch die Tragfähigkeit ermittelt und auf 332 kg festgestellt. Durch diese sehr zuverlässigen und lehrreichen Versuche ist also festgestellt, daß der verwendete Ballonstoff (Metzeler) eine große Gasdichte besaß. Nach zwei Tagen waren erst 0,43 % verloren gegangen und erst nach drei Wochen war der Durchschnittsgehalt an reinem Wasserstoff von 98,4 % auf 83,6 % zurückgegangen, trotzdem der Ballon, wie gewonnene Antworten besagen, mehrere Fahrten gemacht hatte. Allerdings stand der Ballon vor Wind und Wetter und besonders vor der Sonne geschützt in einer Halle, auch war er vor plötzlichen und großen Temperaturschwankungen bewahrt, die Temperaturunterschiede in der Halle schwankten nur zwischen + 9° und — 4°.

Im besonderen ergab sich folgendes Resultat:

Balloninhalt anfänglich 665 ncm = 658,4 cbm Wasserstoff + 6,6 cbm Sauerstoff + Stickstoff Auftrieb 791 kg, nach 24 Tagen 494 ncm = 473 cbm Wasserstoff + 81 cbm Sauerstoff + Stickstoff Auftrieb 501 kg.

Verlust an Gas = 171 ncm.

Uebersicht über die von Dr. N. Caro und Dr. B. Schlenk gefundene Gasveränderung im gefüllten Ballon (Chemiker-Zeitung Nr. 45, 1911, S. 406)

Probeentnahme am		9/8 10	9/8 10	9/8 10	9/8 10	9/8 10	9/8 10	9/8 10	15/8 10	18/8 10	25/8 10	31/8 10	14/9 10
Nach Stunden		3	22¾	45½	71	110½	142⅔	166⅔	214½	310½	406⅔	526	574
Temperatur im Ballon Grad Celsius		8	5	5	8	9	4	7	2	0	2	0	11
Barometerstand Millimeter		737	743	738	747	749	748	737	738	747	753	759	763
Prozent O in Höhe von	10 m	0,20	0,10	0,20	0,30	0,80	0,55	0,80	0,85	1,25	1,60	6,00	2,66
	8 m	0,20	0,12	0,21	0,50	0,70	0,70	0,85	0,55	1,20	1,60	2,10	2,56
	6 m	0,20	0,10	0,20	0,35	1,00	1,00	(1,35)	0,95	1,25	1,80	0,20	2,60
	4 m	0,25	0,55	0,56	0,50	0,10	1,00	1,60	0,95	1,30	2,35	2,30	2,80
	2 m	0,34	0,45	0,30	0,50	1,00	1,10	1,20	1,50	1,95	2,50	3,30	4,60
Prozent H in Höhe von	10 m	98,90	98,78	98,50	97,90	96,75	96,35	96,55	94,75	92,70	90,4	87,50	86,00
	8 m	98,68	98,68	98,18	97,68	96,35	96,08	95,50	94,00	92,50	90,1	87,40	85,70
	6 m	98,56	98,60	98,05	97,50	96,10	96,60	(83,15)	94,30	92,90	89,7	86,50	85,20
	4 m	98,38	98,10	97,90	97,25	95,90	95,01	95,10	94,20	92,10	89,8	85,50	84,20
	2 m	98,18	97,68	97,80	96,72	94,80	94,65	94,09	91,30	89,45	86,2	79,60	76,89
Prozent N in Höhe von	10 m	1,60	1,20	1,30	1,60	2,65	3,10	2,65	4,40	6,05	7,80	10,10	11,40
	8 m	1,06	1,20	1,55	2,05	2,90	3,21	3,60	4,50	6,25	8,10	10,50	11,60
	6 m	1,25	1,80	1,60	2,00	3,05	3,01	(3,50)	4,75	6,40	8,40	11,30	12,20
	4 m	1,40	1,50	1,72	2,25	3,20	3,88	3,90	4,90	6,90	8,66	12,20	13,00
	2 m	1,60	1,90	2,20	2,78	4,18	4,03	4,78	7,04	8,50	11,3	17,10	16,60
Durchschnitt Prozent O		0,26	0,31	0,28	0,39	0,83	0,59	0,97	1,04	1,39	2,01	2,38	3,02
Prozent H		98,43	98,37	98,00	97,41	95,98	95,62	95,08	93,86	91,82	89,14	86,26	83,58
Prozent N		1,31	1,42	1,73	2,20	3,19	3,50	3,95	5,10	6,79	8,85	12,26	13,40

Fabrikaten verwenden die Zeppelin-Luftschiffbau und die Parseval-Gesellschaft Kontinental- und Metzelerstoffe, die sich anscheinend gleich gut bewährten, während das Luftschiffbataillon den Metzelerstoff zu bevorzugen scheint.

Sehr lehrreich sind die in Bezug auf Gasdichte von Caro und Schlenk angestellten Versuche, die sie an dem von dem Kommandeur des Luftschifferbataillons, Herrn Major Groß, zur Verfügung gestellten Fesselballon „Reiher" vorgenommen haben. Der Ballon enthält 665 ncm Gas, hat einen Durchmesser von 10 m, ein Gesamtgewicht von 169,5 kg und ist aus doublierten gummierten Ballonstoff der Firma Metzeler & Co. gefertigt. Der Ballon wurde mit Wasserstoffgas (Elektrolytgas) der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron bis zur Prallheit gefüllt und in einer Luftschiffhalle hochgelassen. Er blieb während der ganzen Versuchsdauer in der Halle. Durch den Füllschlauch wurden dann Rohre eingeführt, die eine Gasprobeentnahme aus dem Ballon in verschiedener Höhe — 2, 4, 6, 8 und 10 m vom Ballonkorbe — gestatteten. Es ergaben sich die in der Tabelle angegebenen Resultate.

Diese sehr sorgfältig durchgeführten Versuche ergeben also in ca. 4 Wochen eine Gasverschlechterung von 14½ %. Nach 574 Stunden war das Gas bereits so verschlechtert, daß es nur noch einen Gehalt von nur 77 % Wasserstoff hatte und auch die Deformation des

Das Verhältnis zwischen Gasverlust und Gasverschlechterung stellt sich wie 203 : 118 = 63,4 % : 36,6 %.

Von denselben Autoren sind ähnliche Versuche an dem Lenkballon Parseval II der Münchener Luftschiffahrtsgesellschaft vorgenommen, und zwar in der Zeit vom 13. August bis 14. September 1910. Genannter Kraftballon enthält 6500 ncm, ist 80 m lang und hat 14 m Durchmesser. Die Ballonhülle ist aus doublierten gummierten Stoff von der Ballonbauanstalt Riedinger, Augsburg, angefertigt.

Die erzielten Resultate sind folgende:

10. August 1910. Ursprüngliche Beschaffenheit des Füllgases im Durchschnitt 0,27 % Sauerstoff, 98,5 % Wasserstoff, 1,28 % Stickstoff. Spez. Gewicht 0,087.

14. August 1910. Der Ballon hatte noch keine Fahrt unternommen: 0,20 % Sauerstoff, 97,96 % Wasserstoff, 1,77 % Stickstoff.

18. August 1910. Der Ballon hatte drei Fahrten gemacht und erhielt ca. 400 cbm frisches Gas: 0,70 % Sauerstoff, 94,90 % Wasserstoff, 4,40 % Stickstoff.

31. August 1910. Der Ballon hatte sieben weitere Fahrten gemacht und 1100 ncm frisches Gas erhalten: 0,97 % Sauerstoff, 93,70 % Wasserstoff, 5,33 % Stickstoff.

14. September 1910. Der Ballon hatte sechs weitere Fahrten gemacht und 1150 ncm frisches Gas erhalten: 1,43 % Sauerstoff, 92,07 % Wasserstoff, 6,50 % Stickstoff.

Es ist einleuchtend, daß diese Versuche nur zum Teil von Wert sind, da der Gasinhalt während der Versuchszeit etwa zur Hälfte erneuert worden war, wobei natürlich auch eine Verringerung des Prozentgehaltes an den verunreinigenden Fremdgasen eintreten mußte.

Es kann nur gewünscht werden, daß die Autoren derartige Versuche an frei in der Luft gehenden Ballons und Kraftballons weiter vornehmen und deren Ergebnisse der Oeffentlichkeit preisgeben, da die Industrie der Ballonstofffabrikation durch derartige Untersuchungen nur lernen kann.

Neben der Gasdichte spielen die Zerreißfestigkeit und die Zerplatzfestigkeit eine große Rolle, wie verschiedene Unglücksfälle gezeigt haben; man denke hierbei nur an den Untergang des Luftschiffes „Erbslöh“, welcher der ganzen Besatzung das Leben kostete und an den Untergang der „Republique“, deren Hülle durch einen abspringenden Propellerflügel verletzt wurde, wodurch eine Deformierung des Ballons verursacht wurde. Es folgte dann ein außergewöhnliches Vorwärtsdrängen des Gases in den Hinterteil und hierauf in den Vorderteil, wobei ein Druck entfaltet wurde, dem die Hülle nicht widerstehen konnte, sondern platzte.

Bezüglich der Gewichte verschiedener Ballonstoffe seien folgende Daten erwähnt: Finnite dreimal gefirnißte Seide wiegt 75 g, französische Ponghee-Seide fünfmal gefirnißt 220 g, Perkal viermal gefirnißt 225 g, Perkal doppelter Stoff, mit vulkanisierter Zwischenlage und äußerer Gummischutzschicht 300—320 g. Eine einerseits nicht genügend gashaltig waren und andererseits schließlich der Nähte vermehren sich die Gewichte der angegebenen Ballonstoffe um ca. 15—20%. Bei Hänleins Luftschiff wog 1 qm gefirnißten Stoffes 305 g. Die Ballonhüllen aus den Werkstätten „Astra“ und „Lebaudy“, Frankreich, bestehen aus folgenden Lagen und es wiegt 1 qm bei Astra: Baumwollgewebe 86 g, Parakautschuk 128 g, Baumwollgewebe 86 g und Parakautschuk 30 g = 330 g insgesamt. Bei Lebaudy: Baumwollgewebe 85 g, Parakautschuk 85 g, Baumwollgewebe 85 g und Parakautschuk 75 g = 330 g insgesamt. Das Gesamtgewicht je 1 qm beider Hüllen ist gleich, die Gewichte der Einzellagen jedoch verschieden. Der Astra-Ballonstoff zeigt stärkere Kautschuklagen zwischen den Geweben und schwächere Innenkautschukschicht als der Lebaudy-Ballonstoff, welcher jedoch dem Gewichte nach gleichmäßigere Schichten aufweist. Aus der nachstehenden Abbildung, Fig. 33, sind die Anordnungen

Astra Lebaudy

Fig. 33.

der Einzellagen dieser Ballonstoffe ersichtlich. Die Kautschukschichten zwischen den beiden ersten geradfädigen Gewebelagen beider Arten Stoffe für französische Lenkballone bestehen aus je 50 g unvulkanisiertem (Astra und Lebaudy) und 78 g (Astra) bezw. 33 g (Lebaudy) vulkanisiertem Kautschuk; die erste vulkanisierte Kautschukschicht beider Stoffe ist durch Bleichromat gelb gefärbt. Die diagonalen Stoffe für deutsche Kraftballone gleicher Art setzen sich dem Gewicht nach wie folgt zusammen: Baumwollgewebe 86 g, und vulkanisierter Kautschuk 64 g, vulkanisierter Kautschuk 64 g, Baumwollgewebe 86 g und vulkanisierter Kautschuk 30 g = 330 g insgesamt. Die Gewebe sind diagonal, nicht geradfädig (parallel) wie bei Astra- und Lebaudy-Stoffen. Die Hüllen der großen jetzt konstruierten französischen Luftkreuzer werden bestehen aus folgenden Lagen: Baumwollgewebe 110 g, Parakautschuk 130 g, Baumwollgewebe 110 g und Parakautschuk 30 g = 380 g insgesamt. Das Gewicht für 1 qm dieser Stoffe kann zwischen 380 und 410 g schwanken. Für die größeren deutschen Luftkreuzer Typ Groß und Parseval wurden Stoffe gleicher Art, aber nur diagonal gewebt, verwendet, deren Quadratmeter-Gewicht ungefähr 400 g beträgt. Bei Zeppelins erstem Ballon wog 1 qm Stoff (merzerisierte, gummierte und ballonisierte Baumwolle einschließlich Klebenähte) 160—170 g. Bei seinen neuen Ballons ist das Gewicht dieser Hüllen stärker gehalten, weil sie einerseits nicht genügend gashaltig waren und andererseits durch Reibung an dem starren Aluminiumgittergerüst stark litten. Ein Längenmeter des dreifachen Ballonstoffes des Siemens-Schuckertschen Kraftballons wiegt 480 g und hat eine Reißfestigkeit von 1900 kg.

Daß bei Verwendung minderwertiger Rohgummisorten ein Verharzen eintreten kann, zeigt folgender Fall, welchen Chr. ... in der Gummi-Zeitung 26, Nr. 24, mitteilt. Der zur Untersuchung vorliegende verharzte Ballonstoff war erst vor 1½ Jahren fabriziert worden. Es wurde folgendes konstatiert: Der Stoff war total undicht, nicht einmal mehr wasserdicht. Die beiden zusammenvulkanisierten Gewebe ließen sich leicht voneinanderziehen. Der Kautschuk war so klebrig wie Fliegenleim und hatte stellenweise die Litzen und Fäden des Gewebes durchzogen. Bei der Hydrolyse mit einer Lösung von 5% Kaliumhydroxyd in 96%, Alkohol waren 67% verseifbar und davon 34% in Azeton löslich. Die Verseifung beweist, wie stark die Verharzung vorgeschritten war. Zu der Gummierung dieses Ballonstoffes war ein großer Teil minderwertiger Kautschuksorten verwendet worden, und der Stoff war außerdem nicht genügend vulkanisiert. Das spätere unzweckmäßige Lagerung und eventuell auch die Beschaffenheit und Herkunft des zur Ballonfüllung verwendeten Gases kann bei der Zersetzung mitgewirkt haben, aber nur, weil die Gummierung nicht einwandfrei war.

Die Einwirkung von verunreinigtem Wasserstoffgas auf die Innenhülle eines Ballons wird durch folgendes Beispiel aus der Praxis veranschaulicht. Ein Ballon war plötzlich ohne sichtbare Ursache sehr gasundicht geworden, er verlor ziemliche Gasmengen täglich und mußte mit 50 bis 250 cbm Wasserstoffgas aufgefüllt werden, um den nötigen Innendruck von 20 mm Wassersäule zu erzielen. Bei genauer Besichtigung seiner Hülle fand sich nur ein 2—3 mm großes Loch, durch welches ein so bedeutender Gasverlust nicht stattgefunden haben konnte. Die mikroskopische Untersuchung ergab auch, daß um dieses Löchelchen herum die Hülle angerauht war. Es wurden nun Proben des Füllgases Wasserstoff oben, mitten und unten aus dem Ballon entnommen, deren Prüfung Arsenwasserstoff ergab, welcher demnach die Ursache der Gasundichtheit der Ballonhülle war. Dieses Gas hatte sich an gewissen Stellen im Ballon-Innern angehäuft und die Kautschukschicht zerstört.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Société Anonyme la Cardona	Franz. Patent Nr. 321 454	Zellstoff als Isoliermaterial.
V. E. Bellaiur und P. Splapri	Franz. Patent Nr. 354 029	Animalische Fasern oder Torf u. dgl. werden zerkleinert mit einem Kadiumsalz erhitzt = Isoliermaterial.
Frederick Maria Bodart	Franz. Patent Nr. 357 836	Man mischt Kautschuk o. dgl. und eine Isoliermasse aus großer Widerstandsfähigkeit und setzt Harz, Öl oder Glyzerin und nach inniger Mischung und Pressung Füllstoffe zu = Isoliermassen.
J. L. Breind und Th. Handde	Franz. Patent Nr. 361 616	Gemisch aus Stearin, Wachs, Methylaldehyd = Isoliermittel.
E. Lamort und M. Lamort	Franz. Patent Nr. 373 407	Aus Papierabfall erhaltene Hydrozellulose wird als Isoliermittel angewandt.
W. Applayard	Franz. Patent Nr. 374 116	Baumwollpapier wird mit einer Lösung von Asphalt und Harz imprägniert = Isolierstoff.
Société d'Exploitation des Brevets Dallar	Franz. Patent Nr. 377 992	Zelluloseazetat ... als Isoliermittel angewendet.
E. Peyrusson	Franz. Patent Nr. 394 372, brit. Patent Nr. 24 435/1910	Tetrachlorkohlenstoff als Isoliermittel.
J. E. Gleniater u. G. W. Gleniater	Franz. Patent Nr. 398 427	Gedrehte Papierfäden dienen als Isoliermittel.
L. E. Jaunis	Franz. (Zusatz-) Patent Nr. 11 398 (zu Nr. 399 716)	Gemisch von Glyzerin und Gelatine wird mit Formaldehyd behandelt = Isolierlösung.
Société Industrielle des Téléphones	Franz. Patent Nr. 404 616	Papier wird mit Bakelit behandelt = Isoliermittel.
Société J. Bonnes et Cie.	Franz. Patent Nr. 405 725	Destillierte Zellulose ... Zellstoff als Isoliermittel verwendet.
Carl Miljansen	Franz. Patent Nr. 411 290, schweiz. Patent Nr. 51 859	Man stellt Isolierblätter her, indem man Schichten von Zellulosemassen mit oder ohne ... Asphalt, Gelatine und Kerala verbindet.
Société Dubsaps et Cie.	Franz. Patent Nr. 413 463	Pinselspäne o. dgl. wird in Aldehyd, Formalin o. dgl. gekocht = Isoliermittel.
Société Dubsaps et Cie.	Franz. Patent Nr. 416 342	Azetylzellulose in Tetrachloräthan gelöst = Isoliermittel.
Thelei Ernst ... Kataloge ... Syndicate Limited	Franz. Patent Nr. 416 465	Man mischt Papierabfall mit Harz (Holzteer) und gibt dem Gemisch Mineralsalze zu = Isoliermasse.
Société Dubsaps et Cie.	Franz. Patent Nr. 16 417 (Zusatz zu Patent Nr. 416 342)	Azetylzellulose wird mit Benzoldioxid in Tetrachloräthan behandelt = Isoliermasse der Luft.
Jan G. Jorgens u. Herm. Timpe	Franz. Patent Nr. 420 104	Zellulosehydrat wird mit Alkalialuminat gemischt und erhitzt = Isoliermaterial.
M. Malowsky	Franz. Patent Nr. 428 537	Papier od. Glimmer werden mit einem Kondensationsprodukt aus Formaldehyd getränkt = Isoliermasse.
J. E. Brandenberger	Franz. Patent Nr. 431 999	Blätter aus Viskose erhalten = Isoliermittel.
Société P. Patela & Cie.	Franz. Patent Nr. 445 912	Haare und wird event. mit Zusatz von Blei ... unter Druck erhitzt und aus der Masse werden Platten gepreßt = Isoliermaterial.
P. C. M. Basele	Franz. Patent Nr. 445 453	Oxydiertes Leinöl allein oder im Gemisch mit Harzen, Gummi o. dgl. = Isoliermasse.
Carl Joap. Adolf Baarder u. Adolf Kittel in Wien	Oesterr. Patent Nr. 2369, brit. Patent Nr. 21 397/1894	Gemisch aus (von Magermilch gewonnenem) Kasein mit Ätzalkali bzw. Tonerde gelöstem Harzen, vorteilhaft Mastix od. Sandarak, sowie etwas Bienenwachs und event. auch Zellulose werden ... Mischung Farbstoffe zugegeben werden können = Isoliermasse.
Hermann Kirchdorf in Georgenthal i. Thür.	Oesterr. Patent Nr. 4936	Sehr vollständig entfettete Hadern oder sonstige Faserstoffe (mit Ausnahme von Torffasern) werden mit flüssigem Pflanzenwachs imprägniert = Isoliermasse.
Friedmann & Comp. in Wien	Oesterr. Patent Nr. 6269	Japanischer Rhus-Lack als Isolierlack.
O. B. Hayl Ols in Manchester	Oesterr. Patent Nr. 7744	Aus Lagen von Kautschuk, vulkanisiertem Baumwollstoff, Glimmer o. dgl. hergestellte Isoliermasse.
Siemens-Schuckert-Werke A.-G. in Wien	Oesterr. Patent Nr. 14 141	Aus faserigen Substanzen und ... Palladium bestehende vulkanisierte Isoliermassen.
Hallpaus & Haus in Wien	Oesterr. Patent Nr. 17 197	Isoliermasse, bestehend aus bei 300—400° C übergehenden Destillationsprodukten des Steinkohlenteers, dem eventuell als Verdickungsmittel Naphtalin, Destillationsprodukte oder Rückstände eines Mineralöls, Harz oder Gemenge derselben zugesetzt werden.

(Fortsetzung folgt.)

Die Azetylzellulosen.

Von Ernst ...*)

Die „Zelluloseazetate" genannten Produkte weisen zur Zeit eine Mannigfaltigkeit auf, daß es für den Verbraucher — ob es um Zellstoff, Lack, Filme für kinematographische Zwecke oder Aeroplanstoffe handelt — von großer Wichtigkeit ist, über die Qualität der angebotenen Ware genau unterrichtet zu sein. Es wäre irrig, zu glauben, daß eine einfache mechanische Prüfung allein für die Qualität des Produkts eine Garantie bietet. So kann eine Azetatzellulose wohl sehr schöne Films liefern, kann aber für diesen Zweck vollkommen ungeeignet sein. Ebenso wie bei der Nitrozellulose deren Unbeständigkeit durch die ... Unglücksfälle mit Kriegspulver reichlich bekannt ist, findet sich ziemlich dieselbe Unbeständigkeit bei den Azetatzellulosen wieder. Schlecht stabilisierte Zelluloseazetate zersetzen sich nach wenigen Monaten ...

*) Moniteur scientifique [4] Tome III, S. 449—454 (1914). (Deutsch von E. Kindrader.)

sehr starken Geruch nach Essigsäure, der auf eine mehr oder weniger fortgeschrittene Zersetzung hindeutet. Im folgenden sollen nun diejenigen Versuche im einzelnen besprochen werden, die es dem Chemiker ermöglichen, sich über die Qualität einer Ware ein Bild zu machen. Vorher sind aber einige Betrachtungen bezüglich des Chemie der „Acetate" für das Verständnis des Folgenden notwendig.

Der Grundstoff, die Zellulose, ist ein noch definierter Körper, der die Dichte 1,54 besitzt und im trockenen Zustande der Bruttoformel $[C_6H_{10}O_5]_n$ entspricht, über dessen chemische Konstitution aber noch keine Klarheit herrscht. Ausgehend von der Nitration, deren Maximum mit dem Hexanitrat der Zellulose (für n = 2) erreicht ist, und auf anderen Betrachtungen fußend, deren Erörterung hier aber zu weit führen würde, schlug Lés Vignon vor etwa 15 Jahren für den einfachsten Zellulosekern ($C_6H_{10}O_5$) folgendes Schema vor:

und Green

Green und Hévas dagegen konnten in ihren bemerkenswerten Arbeiten über die Zellulose die sichere Existenz eines Zellulosetetraacetats (für $C_6H_{10}O_5$) nachweisen und indem sie demgemäß 4 Hydroxylgruppen für den einfachsten Komplex $C_6H_{10}O_5$ annahmen, schlugen sie folgende Schemata vor, die den chemischen Eigenschaften der Zellulose auch besser Rechnung tragen.

für $C_6H_{10}O_5$

für $(C_6H_{10}O_5)_2$

Die Acetilierung gehört also in das Gebiet der Esterifizierung des Polyalkohols. Durch die vier Hydroxylgruppen und dadurch, daß in $(C_6H_{10}O_5)_n$ die Größe des Faktors n unbestimmt ist, wird es leicht erklärlich, daß die Acetatzellulosen in sehr großer Mannigfaltigkeit existieren können, um so mehr noch, als gewisse Acetylierungsmethoden eine intramolekulare Veränderung hervorrufen, so daß es dann sehr schwierig ist, Beziehungen zwischen dem gebildeten Produkt und der einfachen Zellulose zu finden. Ferner kann man sich einen Teil dieser Hydroxylgruppen bereits durch Salpetersäure, Ameisensäure oder Benzoesäure esterifiziert denken. Dadurch würden eine Menge neuer „gemischter Ester" möglich, die durch die verschiedenen in den Zellulosekomplex eingeführten Säureradikale teilweise die individuellen Eigenschaften der entsprechenden einfachen Salze in sich vereinigen müßten.

Indessen scheint es, wie ich mich durch eigene Versuche überzeugen konnte, unmöglich zu sein, eine Acetylzellulose im engeren Sinne des Wortes durch direkte Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu erhalten, wenn man unter Bedingungen arbeitet, die eine Veränderung der Zellulose nicht zulassen. 10 g sehr reiner Zellulose, deren Kupferzahl praktisch gleich Null war, wurden zwei Wochen lang bei einer Temperatur von 60—65° C der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, das sorgfältig von Acetylchlorid befreit worden war, unterworfen, ohne daß eine wahrnehmbare Gewichtsvermehrung zu bemerken war. Damit die Esterifizierung stattfindet, ist es notwendig, daß vor oder während dieser Operation, die charakteristischen Gruppen der „Hydro- oder „Oxyzellulosen" in Erscheinung treten, die sich bekanntermaßen z. B. mit Fehlingscher Lösung nachweisen lassen. Die Verwendung von „Katalysatoren", wie sie in der Patentliteratur zu finden ist und auch der Vorschlag, höhere Temperaturen als 170° zur Anwendung zu bringen, haben nur den einen Zweck, diese molekulare Veränderung hervorzurufen, denn durch sie die Esterifizierung möglich wird. Von der zweckentsprechenden Verwendung dieser verschiedenen Körper hängt die Qualität des fabrizierten Produktes ab. Zwischen der „Zellulose" und der „Hydrozellulose von Girard" gibt es eine ganze Reihe von Hydrozellulosen mit abnehmender Zähigkeit. Sache des Chemikers ist es, den Katalysator und die Reaktionstemperatur so zu wählen, daß die Hydrolyse der Zellulose, verglichen mit den zwei so erwähnten Typen, mehr zur ersten als zur zweiten führt. Andernfalls werden die Produkte spröde und für die Industrie der plastischen Materialien unverwendbar.

Qualitative Prüfung. Die „Zelluloseacetate" sind der Mehrzahl nach in reinem Ameisen- und Essigsäure, in Chloroform, in Tetra- und Pentachloräthan, Dichloräthylen, Aceton, Methyl- und Aethylformiat, Di- und Triacetin, Epi- und Dichlorhydrin, sowie in reinem Pyridin gut löslich. Beim Verdampfen ihrer Lösungen auf einer glatten Oberfläche geben sie „Films" oder Häutchen, deren Bruchfestigkeit mit ihrer Herkunft wesentlich wechselt.

10 g einer Durchschnittsprobe werden in einer Mischung von 190 g trockenem Tetrachloräthan und 10 g 90—95%igem Methylalkohol gelöst. Ist die Lösung vollständig (was im allgemeinen 1 bis 2 Tage erfordert, wenn man die Masse öfters umschüttelt und eventuell vorhandene Klümpchen zerteilt), so breitet man einen Teil derselben auf einer gut gereinigten und mit einem Pinsel abgestäubten Glasplatte aus. Eine vollständige Ausbreitung läßt sich auf verschiedene Weise erzielen, so daß es jedenfalls bei einiger Praxis nicht schwierig ist, tadellose Films zu erhalten, besonders wenn man zur Vermeidung von Streifen beim Abtropfenlassen der überschüssigen Flüssigkeit die Glastafel hin und her balanciert. Die Verdampfung des Lösungsmittels hat in einem sehr sauberen Trockenschrank bei mäßiger Temperatur zu erfolgen. Es verbleibt dann bei guter Qualität der Acetatzellulose ein Häutchen, das schöne Transparenz und große Geschmeidigkeit besitzt. Die Prüfung auf Reinheit nimmt man dann mit einer Lupe oder besser einem Fadenzähler vor. Man darf bei dieser Prüfung keine ungelösten Teile, Baumwollfasern, Staub etc. wahrnehmen, da derartige Unreinheiten die Acetatzellulose zur Herstellung von transparenten Produkten unbrauchbar machen.

Nach der vollständigen Trocknung des Films, von der man sich durch die Abwesenheit eines süßen Geschmacks beim Kauen zwischen den Zähnen überzeugen kann, schneidet man sich aus ihm eine Probe von gleichmäßiger Breite heraus und mißt die mittlere Dicke. Durch den Zugversuch zwischen den Backen eines Dynamometers erkennt man die Bruchlast und Verlängerung pro Quadratmillimeter.

Viskositätsmessungen liefern aber dem Chemiker, daß er sich vom Plastizitätsvermögen oder Lösevermögen der verschiedenen Flüssigkeiten überzeugen kann, als daß sie ihm als sichere Kontrolle der Qualität einer Acetatzellulose dienen können. Fast immer entspricht eine Verminderung der Flüssigkeitsgrades das Produkt einer tiefgreifenderen Hydrolyse des Zellulosekomplexes und demgemäß einer Verminderung der Zähigkeit. An der in der folgenden Tabelle zusammengestellten Messungen ist deutlich zu ersehen, wie groß der Einfluß von Agenzien, die die Acetylzellulose nicht lösen, auf die Viskosität sein kann. So vermindert z. B. Methylalkohol, zu 10% dem Tetrachloräthan zugesetzt, die Viskosität im Verhältnis 8 : 1.

Acetylzellulose in g	Tetrachloräthan in g	Methylalkohol in g	Tetraalin in g	Viskosität in Sekunden bei 20° nach Coutlas	Viskosität in Sekunden bei 20° bezogen auf Wasser als Einheit
10	200	—	—	176	21,4
10	180	20	—	34,6	4,17
14	160	20	20	72,5	8,68
16	160	40	—	36,1	4,32

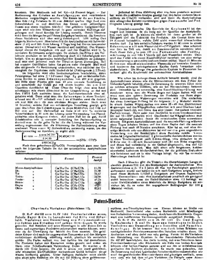
Ob diese Tatsache der Gegenwart freier OH-Ionen zuzuschreiben ist, die sicherlich diese intramolekulare Veränderung hervorrufen würden, wäre vom physikalisch-chemischen Standpunkt interessant zu erforschen.

Bei der Prüfung unter der Lupe oder dem Mikroskop erscheint die Acetatzellulose je nach dem Herstellungsverfahren entweder mit der Struktur der als Ausgangsmaterial dienenden Zellulose, oder in Form weißlicher mehr oder weniger beschaffener Massen ohne eine bestimmte Struktur. Unter der Wirkung von „Jod-Schwefelsäure" oder „Jod-Chlorzink" färbt sie sich rein gelb. Eine blaue Färbung mit „Diphenylamin-Schwefelsäure" (1 g reines Diphenylamin, 50 g Schwefelsäure von 1,84) zeigt die Anwesenheit von Salpetersäure an und es handelt sich in diesem Falle um „Nitroacetate", d. h. gemischte Zelluloseester. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts geschieht entweder im Nitrometer von Lunge oder nach dem Verfahren von Schlösing. Die Durchdringbarkeit für Wasser kann ebenfalls unter dem Mikroskop vorgenommen werden, indem man mit und nach längerer Berührung mit Wasser mikrometrische Messungen anstellt. Im allgemeinen ist sie gleich Null oder doch sehr gering.

Im polarisierten Lichte erscheinen die dünnen Fädchen von Acetatzellulose gräulich ebenso wie wenig nitrierte Zellulose, während Zellulose selbst rein gelb oder rötlich ist.

Alle „Acetate" werden verseift, wenn man sie mit Laugen erhitzt. Eine charakteristische Reaktion ist folgende: Versetzt man etwa 1 g Acetatzellulose mit 1 ccm absolutem Alkohol und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt mäßig, so tritt deutlich der Fruchtgeruch von Essigsäureäthylester auf. Erhitzt man etwas Acetatzellulose, das mit Arsenik bestreut ist, auf einem Porzellanschälchen, so tritt deutlich Kakodylgeruch auf. Diese Reaktion ist aber nicht für Acetate charakteristisch, da sowohl die Propionate und Butyrate der Zellulose, als auch die Zellulose selbst dieselbe geben.

Quantitative Analyse. Liegt die Acetatzellulose in kompakten Stücken vor, so muß sie zunächst gut zerkleinert werden. Dann wiegt man 10 g des erhaltenen Pulvers in einem flachen Wägegläschen oder zwischen zwei Uhrgläsern ab und trocknet bei 65—70° in einem Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz. Eine gute Acetatzellulose darf dabei nicht mehr als 1—2 Prozent Feuchtigkeit verlieren. — Der Aschengehalt wird in folgender Weise ermittelt: 5 g Substanz werden im Platin- oder Porzellantiegel in der Muffel oder auf dem Bunsenbrenner verbrannt. Man gibt eine kleine Menge Ammonkarbonat zu und glüht auf dem Gebläse bis zur Gewichts-



Patent-Bericht.



Oder eine lösliche Acetylcellulose wird z. B. mit Chloroform zu einer etwa 5%igen Lösung gelöst. Zu 100 Teilen dieser Lösung gibt man etwa 1,5 Teile Chlorzink, die in ungefähr dem zehnfachen ihres Gewichtes Eisessig gelöst sind. Man läßt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sie in Chloroform unlöslich ist. Statt Chlorzink können 0,8—0,2 Teile Schwefelsäure in Eisessig angewendet werden. Ferner können fertige feste Acetylcellulosen in geeignetem zerteilten Zustande mit Benzol, einem Salicylsäureester und einem Lösungsmittel für die Salicylsäure wie Essigsäureanhydrid oder Essigsäure behandelt werden und damit in Berührung bleiben, bis entnommene Proben die gewünschte Unlöslichkeit zeigen. Die neuen Acetylcellulosen sind löslich in anderen Lösungsmitteln wie Ameisensäure, Oxysäuren und anderen Estern, auch in Säurederivaten der Oxysäuren und ihren Estern, wie Milchsäureestern, Diacetylweinsäureestern usw., in Säurederivaten des Glyzerins, z. B. Acetinen und Chlorhydrinen, Nitromethan, Acetylentetrachlorid usw. Sie sind technisch wertvolle Produkte, die allein oder gemischt mit anderen Stoffen zu künstlichen Fäden, Films, Zelluloidersatzmassen u. a. m. verarbeitet werden können. Innige Mischungen mit anderen Stoffen können besonders dadurch hergestellt werden, daß man diese Stoffe zugibt während der Herstellung der unlöslichen Produkte aus den gelösten; die zugesetzten Stoffe scheiden sich mit den Acetylcellulosen aus, wenn diese ausgefällt werden. Bei dem vorliegenden Verfahren tritt eine teilweise Verseifung zu unlöslichen Diacetaten nicht ein. Katalysatoren mit stark verseifender Wirkung wie Schwefelsäure und Sulfosäuren können daher in dem vorliegenden Verfahren nur in Abwesenheit von Wasser verwendet werden. S.

Holländisches Patent Nr. 125/1917. Dr. Eduard Rudolph Besemfelder in Charlottenburg. **Verfahren zum Trocknen von Stoffen unter Anwendung anderer Dämpfe als Wasserdämpfe.** Das zu trocknende Material (Holz) wird erst mit den flüchtigen Dämpfen einer Flüssigkeit (z. B. Teeröl), die nicht mit Wasser mischbar ist, und dann den Dämpfen einer anderen Flüssigkeit der gleichen Art (z. B. Benzol) oder der Einwirkung von Mischungen der Dämpfe derartiger Flüssigkeiten ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 80318. Knoll & Co. **Verfahren zur Herstellung von neuen acetonlöslichen Säureestern der Zellulose.** Das Verfahren bezieht sich auf die Ueberführung in Aceton unlöslicher Acetylcellulosen in in Aceton gut lösliche und viskose Lösungen liefernde Produkte. Die in Aceton unlöslichen Acetylcellulosen werden durch Erhitzen in gelöstem oder stark gequollenem Zustand übergeführt. Diese Umwandlung wird vorteilhaft in Gegenwart von hydrolytisch spaltenden Katalysatoren wie Sulfate, Bisulfate, Chlorhydrate oder Nitrate usw. in Abwesenheit von Säureanhydriden oder Wasser ausgeführt, sie kann auch durch Wasser allein ohne Katalysatoren erreicht werden. In Gegenwart von Säureanhydriden kann das Wasser auch durch andere, die Anhydride zersetzende Stoffe, wie Alkohol, Glyzerin u. a. ersetzt werden. Das Verfahren beruht auf der neuen Erkenntnis, daß die Verseifung und die hydrolytische Spaltung der Acetylcellulose zur Umwandlung acetonunlöslicher Produkte in acetonlösliche nur in bedeutendem Maße erfolgen darf, wenn gute viskose Lösungen erhalten werden. Es wird z. B. eine primäre Lösung von Acetylzellulose in Eisessig, die nach dem D. R.-Pat. 203178 vom 20. 1. 1906 z. B. mit Methylaminsulfat hergestellt ist, mit 0,6 Teilen Wasser auf 1 Teil Zellulose versetzt und auf z. B. 75° erhitzt, bis die in Aceton löslichen Produkte entstanden sind. Man kann statt des Wassers auch 1,5—2 Teile Alkohol, Glyzerin oder analoge Stoffe verwenden, man erhitzt, bis eine Probe in Aceton löslich ist. Zur Herstellung der primären Lösung kann statt des Methylaminsulfats auch ein anderer gelinde wirkender Katalysator verwendet werden, z. B. Methylaminbisulfat mit 10% Methylaminsulfat oder Natriumäthylsulfat. Je nach der Natur des Katalysators oder der zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids angewendeten Stoffe kann die Umwandlungstemperatur auch unterhalb oder über 75° gehalten werden. Nach einer anderen Ausführungsform wird ein Teil Zellulose bei Zimmertemperatur oder bei Temperaturen bis 40° mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,5 Teilen Methylaminsulfat oder -bisulfat oder o-Toluidinchlorhydrat mit 1 Mol. Kristallwasser acetyliert. Nach dem Lösen der Zellulose wandelt man die Acetylcellulose bei 40—50° in das in Aceton lösliche Produkt dadurch um, daß man nach und nach Wasser zugibt. Das verwendete Eisessig war 99%ig. S.

Französisches Patent Nr. 17104. Zusatz zum franz. Patent 462342. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) und A. Lentz. **Verfahren zur Verbesserung der Löslichkeitsverhältnisse von Acetylcellulosen.** Im Hauptpatent (vergl. Kunststoffe 5. Jahrgang, Seite 274) ist ein Verfahren beschrieben, nach dem man Produkte von bemerkenswerten Löslichkeiten erhalten kann durch Erhitzen von Zelluloseacetaten mit aromatischen Aminen mit oder ohne Zusatz von Säuren oder Salzen aromatischer Amine. Weitere Arbeiten haben ergeben, daß nicht nur die Salze aromatischer Amine die Reaktion durchführen, daß vielmehr die verschiedensten Salze und Doppelsalze, die sich in aromatischen Aminen lösen oder sich mit diesen Aminen zu Salzen vereinigen, verwendet werden können. So sind geeignet die Salze von Ammoniak, Hydrazin, Aldehyden, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Aethylendiamin, Chlormagnesium, Zinkchlorid, Zinkammoniumchlorid und andere Schwermetallsalze. Anorganische oder organische Verbindungen, die mit aromatischen Aminen unter Bildung von Aminsalzen reagieren, wie Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid können auch mit Erfolg zur Beschleunigung der Reaktion verwendet werden. Ferner wurde gefunden, daß das Verfahren des Hauptpatentes und das vorliegende Verfahren vorteilhaft unter Druck ausgeführt werden können. Die Dauer des Erhitzens wird dadurch herabgesetzt. Dieser Vorteil zeigt sich besonders bei Zelluloseacetaten mit hoher Viskosität. Diese werden beim Erhitzen mit aromatischen Aminen in offenen Gefäßen viel langsamer verändert als Zelluloseacetate mit niedrigerer Viskosität. Die sukzessive Veränderung unter Druck gelingt nicht nur wenn Zelluloseacetate in aromatischen Aminen auf höhere Temperaturen erhitzt werden, sondern auch wenn die Lösungen der Acetate in den Aminen mit anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aceton, Benzol, Pyridin verdünnt werden, und wenn sich bei dieser Verdünnung die Acetate ausscheiden. Die Einwirkung findet ferner statt, wenn man ein Zelluloseacetat in einer alkoholischen Lösung der aromatischen Amine suspendiert und unter Druck erhitzt. Die Acetate können trocken, [illegible] oder in dem Zustande verwendet werden, in dem man sie erhält, wenn man sie aus der Acetylierungsmischung mit organischen Verdünnungsmitteln fällt. Die Reihenfolge der Veränderungen der Löslichkeit ist dieselbe wie beim Hauptpatent. Zuerst zeigt sich Löslichkeit in Aceton und etwas später in Essigester. Bei weiterem Erhitzen bleibt die Löslichkeit in Aceton, die in Essigester und in Chloroform [illegible]. Sie [illegible] in Chloroform [illegible] werden durch Zusatz von Alkohol. Der dauernd zunehmenden Löslichkeit in Essigester und Chloroform entspricht auf der anderen Seite eine wachsende Löslichkeit in einem Gemisch aus Benzol und Alkohol bei höherer Temperatur. Die Acetate, die in der genannten Mischung klare Lösungen geben, sind im allgemeinen schon in [illegible] Aethylalkohol in der Hitze löslich. Erhitzt man weiter mit dem Anilin, so verschwindet nach und nach die Löslichkeit in dem warmen Gemisch von Benzol und Alkohol wie in Aceton wieder und an ihre Stelle tritt die mehr und mehr zunehmende Neigung, sich in wässerigem Aceton, verdünntem Aethyl- und Methylalkohol und in dünner Essigsäure zu lösen. Man erhält schließlich nach vollständiger Entfernung der Acetylgruppen eine [illegible] pulverförmige Zellulose, die sich abweichend von dem Ausgangsmaterial leicht in ammoniakalischer [illegible] und verdünnter Natronlauge löst. Die Eigenschaften der Endprodukte hängen von der Temperatur, der Dauer des Erhitzens, der Konzentration und der Menge des benutzten Amins ab. Die Isolierung der Produkte geschieht durch Wasserdampfdestillation oder Neutralisieren des Amins oder Fällen mit einem organischen Lösungsmittel. Man erhitzt z. B. im Rückflußkühler 1 Teil Zelluloseacetat und 100 Teilen Anilin unter Zusatz von 0,2 Teilen Diäthylaminchlorhydrat oder Chlorsulfat 2 Stunden, oder mit 0,1 Teil Aethylendiaminchlorhydrat 2 1/2 Stunden, oder mit 0,3 Teilen Chlorzink 3 Stunden. Das Reaktionsprodukt löst sich zu einer klaren Flüssigkeit in Aceton, Essigester und Chloroform. S.

Französisches Patent 483516. M.-H. Kaltenbach. **Fabrikeinrichtung für die Nitrierung von Zellulose.** In vielen Fabriken, bei denen es darauf ankommt, eine sehr homogene Nitrozellulose von bestimmten Eigenschaften zu erhalten, arbeitet man in Töpfen, die man in der Nähe einer Ventilationseinrichtung untergebracht hat. Die Nitrierung in Töpfen hat bei vielen Nachteilen den Vorteil einer großen Elastizität der Fabrikation, man kann leicht die verschiedenen Faktoren, Volumina, Temperaturen, Dauer der Einwirkung usw. abändern. Um das Verfahren dagegen gleichmäßiger und wirtschaftlicher zu gestalten, werden nach der vorliegenden Erfindung die Nitriertöpfe in Kammern oder Galerien untergebracht, deren Türen rasch geöffnet und geschlossen werden können. Diese Türen sind so angebracht, daß sie zu jeder Zeit das Füllen und Entleeren, den Transport der Nitrozellulose usw. gestatten. Alle diese Verrichtungen werden von außen vorgenommen, ohne daß der Arbeiter den Nitrierraum zu betreten braucht. Der Nitrierraum ist vollkommen geschlossen; die zur Ventilation und zur Heizung oder Kühlung bestimmte Luft wird durch einen Ventilator eingeblasen, der in dem Raum einen Ueberdruck erzeugt. Unten und innen in den Nitrierkammern, nahe bei jedem Topfe befindet sich eine Öffnung zum Abziehen der Luft, die die nitrosen Dämpfe mitwegnimmt und mit einem Saugkanal in Verbindung steht, der natürlichen oder künstlichen Zug hat. Die in den Arbeitsraum eingeblasene Luft, die vorher in einer geeigneten Vorrichtung erhitzt oder gekühlt ist, darf nicht in den Saugkanal gelangen, bevor sie die Nitrierräume durchstrichen hat. Zu diesem Zwecke sind die Nitrierräume mit angeführten Oeffnungen an ihrem oberen Teil versehen. Die mit einer bestimmten Schnelligkeit ankommende Luft drängt die schweren, nitrosen Dämpfe nieder und führt sie nach den unten gelegenen Oeffnungen, durch die sie in den Absaugkanal gelangen. Es können so die Dämpfe nie zu den Arbeitern gelangen, selbst wenn er die eine oder andere der Türen öffnet. Die Nitriertöpfe sind in den geschlossenen Nitrierräumen schwingbar auf Ständern angeordnet, oben an der Decke der Nitrierräume sind die Luftzuführungsöffnungen angebracht, unten im Boden die Absaugöffnungen für die Dämpfe. Seitlich sind die Türen zum Bedienen der Töpfe vorgesehen. In den geschlossenen Nitrierräumen befinden sich auch die Transporteinrichtungen für die Nitrozellulose, sie können durch ein endloses Seil von außen her bewegt werden. Auch die Entfernung der Transporteinrichtungen, das Schleudern der Nitrozellulose und das Ueberführen zur Wäsche geschieht in den geschlossenen Räumen. S.

Amerikanisches Patent Nr 1062391. Henry J. Lielig sen. in Baltimore. **Verfahren um Holz aus dem Verfalle und aus Feuer zu schützen.** Das Holz wird mit einer dünnen [illegible] Salzlösung imprägniert, getrocknet, mit einem unentzündlichen Stoff überzogen und angebrannt, bis eine oberflächliche Verbrennung eingetreten ist, worauf auf die Oberfläche Gasteer im Gemisch mit dünne und Teer aufgebracht wird. K.

Amerikanisches Patent Nr 1062182. Eugen Wilhelm in New York. **Verfahren zum Färben von Holz.** Man läßt eine heiße Lösung eines Anilinfarbstoffes, der Terpentinöl und Firnis zugesetzt worden ist, auf Holz gerade so einwirken, wobei die mit dem Terpentin und Firnis bedeckten Fasern angefärbt werden. K.

Amerikanisches Patent Nr 1062222. Auguste Cénu[illegible] sen. in Brassy la Grand (Frankreich). **Verfahren zur Herstellung konzentrierter Zelluloselösungen.** Kupferhydroxyd wird mit der Zellulose zu einer Paste (Cuprocellulose) gemischt; die Masse wird gepreßt in die Form von Würfeln oder [illegible] geführt, dann mit Ammoniak angefeuchtet, gedörrt und mit wenig Aetzammoniak versetzt. K.

Amerikanisches Patent Nr 1062465. Walter C. Trent in Lydia. **Treibgürtel für Sandstrahler.** Das Gerät besteht aus einem Schlauch, einer Fadenführung für die einzuführenden Hölzer und einer Vorrichtung, welche das Band bewegt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Patentklasse 22.)

D. R. P. Nr 266[illegible] vom 23. VIII. 1912. Otto Kossund in Düsseldorf. **Klebmittel zum Befestigen von Linoleum u. dgl. auf Fußböden.** Vorliegende Erfindung betrifft die neue Anwendung eines bekannten klebenden Mittels für Linoleum u. dgl., bei welchem Massen, Kopal und Asphaltprodukte völlig vermieden sind, derart, daß das aufzukittende Material nicht nur befestigt, sondern gleichzeitig imprägniert und isoliert wird, so daß es der zerstörenden Einflüssen hervorgerufen durch Feuchtigkeit u. dgl. nicht mehr unterworfen ist. Es werden zu diesem Zweck an sich eintrocknende Massen oxydierte Oele, wie Leinöl oder sonstige trocknende Oele benutzt, welche mit dem Körper „Linoleum", das bekanntlich ein Gemisch aus Leinöl und Korkmehl darstellt, viel besser passen und eine viel größere dauernde Klebkraft und Isolierfähigkeit wie alle bis jetzt bekannten gebräuchlichen Produkte aufweisen. Die Herstellung der Kittes geschieht dadurch, daß man Leinöl oder sonstige trocknende Oele in Tropfen, Flächen oder Fäden so weit trocknen läßt, bis sich Linoxyn gebildet hat, und dieses dann in alkalischen Spiritus in der Wärme löst. Letzterer besteht aus 40 Teilen 90prozentigem Alkohol, 6 Teilen Natriumhydrat und 4 Teilen Ammoniak. Ein außerordentlicher Vorzug des vorliegenden Kittes anderen Kitten gegenüber besteht darin, daß er, wie schon oben gesagt, nicht im Stand zerfällt, sondern man auch noch Wochen [illegible] im Belag, d. h. nicht genügend aufgedrücktes Linoleum durch Begießen zu befestigen, ohne daß die Struktur des Linoleums darunter leidet, was bei Kaseinbeimengung oder Asphaltdestillationsprodukten der Fall ist. Auch ist die Verarbeitung eine viel angenehmere als bei den bekannten Klebemitteln infolge dauernder Verteilbarkeit. K.

Französisches Patent Nr 456438. Alphonse Auguste Cérdin. **Verfahren zur Herstellung eines Leimes aus trocknen Haut.** Man unterwirft die Abfälle von Kaninchenfellen nach dem Waschen mit gewöhnlichem Wasser der Einwirkung eines Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Bades, wäscht dann mit Wasser nach und erhitzt. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b)

Französisches Patent 453790. P. K. Grandie und A. L. Grandie. **Fäden, Bänder und Gewebe aus Zelluloseseide, [illegible] und glänzenden dauern** Fäden oder Bänder aus Kunstseide werden mit pflanzlichen dauern jeder Art und Herkunft gemischt. Als pflanzliche Fasern werden verwendet: Baumwolle, Leinen, Ramie, Hanf, Chinagras, Aloefaser, Ananas-, Nessel-, Ginster-, Asklepias- und Kapokfasern. Es werden mit der Kunstseide bei der Vorbereitung für den Spinnprozeß oder beim Spinnen selbst in einem der üblichen Prozesse gemischt. Dadurch werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kunstseide, ihre Stärke, ihr Glanz und ihre Weichheit verbessert und man erhält ein neues Produkt mit größerer Widerstandsfähigkeit gegen physikalische und chemische Einflüsse. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R. P. Nr 266[illegible] vom 22. III. 1912. Dr. Gustav Ollowes [illegible] in Magdeburg in [illegible]. **Verfahren zur Herstellung einer beim Befestigen zwischen zusammen Flächen unter Luftzutritt federwolkenartige Gebilde erzeugenden Masse.** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer klebrigen Masse, die beim Schlagen zwischen zwei Flächen, z. B. den Fingerspitzen, mit Luft zu Federflocken sich aufbläht. Bringt man von dieser klebrigen Masse oder Salbe eine etwa linsengroße Menge zwischen Daumen und Zeigefinger und drückt dann die Finger abwechselnd zusammen und entfernt sie von einander, so entsteht eine federflockende Masse, die sich bei fortgesetztem Oeffnen und Schließen der Fingerspitzen in Gestalt von Federwölkchen loslöst und von der Luft fortgetragen wird. Schon eine kleine Menge der Masse oder Salbe ist imstande, Hunderte solcher kleiner und großer Federflocken zu bilden. Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: 40 g entwässertes Wollfett werden mit 14 g einer 10-prozentigen Lösung von [illegible] in Benzin aufgelöst zu einer glasartigen Masse vermischt und die entstandene Masse auf dem Dampfbade etwa 4 Stunden erwärmt, bis das Lösungsmittel des Gummis völlig verflüchtigt ist. Das Gewicht der von Benzin befreiten Masse wird dann durch Zusatz von Wollfett wieder auf 95 g erhöht und ihr 5 g eines ätherischen Oeles, vorzugsweise Nelkenöl, zugesetzt. Die gewonnene Masse rührt man bis zum Erkalten und füllt sie dann in Schachteln oder Tuben ab. K.

D. R. P. Nr 265[illegible] vom 3. VIII. 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. **Verfahren zur Veredelung des durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen entstehenden kautschukartigen Substanzen.** Es hat sich gezeigt, daß die durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen entstehenden kautschukartigen Substanzen bei der Behandlung mit organischen Peroxyden oder Ozoniden in Körper von wesentlich wertvolleren Eigenschaften, insbesondere größerer Festigkeit und Zähigkeit, übergehen. Es können auch die Ozonide oder Peroxyde der kautschukartigen Substanzen selbst verwendet werden, so daß man auch so verfahren kann, daß man einen entsprechenden Teil der umzuwandelnden kautschukartigen Substanzen in das Peroxyd oder Ozonid überführt. Die erhaltenen Produkte besitzen ähnliche Eigenschaften wie die aus Butadien und seinen Homologen durch Polymerisation in Gegenwart von z. B. organischen Peroxyden oder Ozoniden erhältlichen Produkte. Beispiel: 100 Teile Butadienkautschuk, erhalten durch Behandeln von Isopren mit Natrium, Entfernen des Natriums und des anhaftenden Alkalis und Trocknen, werden mit 100 Teilen Benzol und 4 Teilen einer Terpenozonidlösung [illegible] versetzt und einige Tage im geschlossenen Gefäß auf etwa 100° erhitzt. Durch Behandeln mit Wasserdampf wird das kautschukartige Material isoliert. K.

Britisches Patent Nr 12273/1912. Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in London und Henry James Wheeler in Sandwell. **Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen.** Man mischt die Kohlenwasserstoffe erhalten aus doppelt gebundenen Kohlenwasserstoffen, mit 4 oder weniger als 4 Kohlenstoffatomen, mit natürlichem Kautschuk oder mit Gummi, Harzen oder Extraktivstoffen des natürlichen Kautschuks oder ähnlicher Gummis oder Harze. K.

Britisches Patent Nr 17862/1912. Jean Jacques Geistdörfer in Neuilly-sur-Seine. **Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.** Man mischt eine Zeinlösung und eine Lösung eines geeigneten mit Jungölhalle geschmolzenen Harzes und knetet das Gemisch in heißem oder kaltem Zustande in Gegenwart eines oder mehrerer inerter Stoffe, bis das Produkt 15—20% Feuchtigkeit enthält, worauf man es unter Druck formt. K.

Britisches Patent Nr [illegible]/1912. The Boakelite Thomas[illegible] Company Limited. **Plastische Massen.** Man mischt ein teilweises Phenol-Aldehydkondensationsprodukt, das durch Hitze in ein unschmelzbares Produkt übergeführt werden kann, mit einem beständigen, schmelzbaren Phenolmethylenkondensationsprodukt. K.

Britisches Patent Nr 21161/1912. Elisabeth Lawdorty geb. Kühl in Wilmersdorf-Berlin. **Verfahren zur Herstellung von Kautschuk.** Man mischt Kohlenwasserstoffe (35%) mit von Fett befreitem Eiweiß (21%) und Schwefellösung (7,3%) und fabrt das Gemisch gut durcheinander. K.

Britisches Patent Nr 15012/1912. Albert Edward Bigg in London. **Massen zum Befestigen von Ziegeln an Wänden, Decken usw.** Das Bindemittel besteht aus einem Gemisch von Bitumen, Dextrin und pulverisiertem Glas. K.

Britisches Patent Nr 14443/1912. Edward Pound Houston in London. **Verfahren zur Behandlung des Samens der Phytelephaspalme oder anderer analoger vegetabilischer Samen zwecks Herstellung plastischer Massen.** Die Samen werden in Pulverform übergeführt und mit Viskose gemischt und gepreßt und geformt. K.

Französisches Patent Nr 447130. Naaml. Venn. „Hollandsche Pectate Mij." **Verfahren zur Herstellung einer zur Herstellung geformter Produkte bestimmten plastischen Masse.** Man mischt Eiweißstoffe mit Oxycellulose und führt diese Massen mit Hilfe von Ammoniak in den plastischen Zustand über. K.

Französisches Patent Nr 456500. Cölestin Edmond Augustin. **Verfahren zur Herstellung von regeneriertem Kautschuk.** Man mischt 100 kg des zerschnittenen Saftes von Pflanzen (Apocineen, Artocarpeen, Euphorbiaceen, Sapoteen, Lobeliaceen, Asclepiadeen) mit 100 kg Benzin und 4 kg kristallisierter Essigsäure, unterwirft das Gemisch im Autoklaven einer Temperatur von 140—150° C und fällt mit Alkohol. K.

Französisches Patent Nr 456492. Banc Boraydawadi. **Vorrichtung zur Herstellung von Filmen oder Bändern mit Hilfe von in flüchtigen Lösungsmitteln gelösten Substanzen.** Die (Zelluloid-)Lösung wird auf ein beständig in Bewegung befindliches Band ohne Ende in dünner Schicht aufgetragen und die Filme alsdann aufgerollt. Der Charakteristische der ganzen Anlage besteht darin, daß das Band ohne Ende und die Spulenvorrichtung von einem luftdichten Gehäuse umgeben sind, aus dem die Lösungsmitteldämpfe abgesaugt werden. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Zur Kautschuk-Krisis. (Die Lage des Kautschuk-Weltmarktes.) Bei der kürzlich stattgefundenen Sitzung der Kautschuk-Kommission des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees, der wirtschaftlichen Ausschusses der Deutschen Kolonialgesellschaft, berichtete Herr Walther Freudenberg-Hamburg über die Lage des Kautschuk-Weltmarktes u. a. das Folgende:

Während vor 2½ Jahren der Kautschukmarkt durch äußere Einflüsse wie Börsenspekulation und Gründungsfieber beherrscht war und das Gesetz von Angebot und Nachfrage auf seine Wirkungen aufgehoben schienen, erfolgt heute die Preisbildung wieder hauptsächlich durch die Notwendigkeit des Kaufens und Verkaufens, je nach den Bedürfnissen des Handels und der Verarbeitung der Ware. Die Preise sind seit März 1911 gefallen für Fine hard Para von 7/2 auf 3/5 s für das Pfund, also um 50 Prozent, Pflanzungskautschuk von 7/3½ s auf [illegible] s für das Pfund, also um 70 Prozent.

Der Unterschied in den Werten des Fine hard Para und des Pflanzungskautschuks ergibt sich daraus, daß der Verkauf des Wildkautschuks in den Verbrauchsländern in einer beschränkten Zahl von Händen liegt und seine Ueberwachung dadurch leichter ist, während der Pflanzungskautschuk, zum beträchtlichen Verkauf meist in Versteigerungen nach Europa gesandt, auf diese Weise der Lust und Unlust der Käufer mehr ausgesetzt ist als der Wildkautschuk. Außerdem spricht für den Käufer, der den letzteren, daß man Nerv. d. h. bei [illegible] die jahrelang erprobt und allgemein als gleichmäßig und zuläng bekannt ist. Bei Pflanzungskautschuk zeigt sich immer noch eine große Verschiedenheit in den einzelnen Sorten, die aus der verschiedenartigen Aufbereitung auf den einzelnen von Pflanzungen herrührt. Die Verhältnisse treiben gebieterisch zu weiteren Verbesserungen und zu einer Verbilligung in der Herstellung der angepflanzten Ware.

Die Ausdehnung der angebauten Fläche war Ende 1910 etwa 410 000 ha, Ende 1912 etwa 425 000 ha. Die Zufuhren von Pflanzungskautschuk betrugen nach den Berechnungen des Herren Hecht, Levie & Kahn London im Jahre 1908/09 26 000 To., 1909/10 75 000 t, 1910/11 74 009 t, 1911/12 31 700 t, und für das Jahr 1913 schätzt man Pflanzungskautschuk auf 50 000 t, Wildkautschuk auf 65 000 t, die Gesamtproduktion also auf 115 000 t. Für das Jahr 1915/16 wird mit einer Gesamtzufuhr von etwa 188 000 bis 215 000 t gerechnet in der Voraussetzung, daß sich die Zufuhren an Wildkautschuk nicht verringern, und bis zum Jahr 1921 von über 300 000 t.

Die Ziffern des Verbrauches in den letzten Jahren an allen Sorten Kautschuk sind:

1905/06	52 324	Tonnen,		
1906/07	68 172	„	also Zunahme	5 599 Tonnen,
1907/08	62 374	„	„ Abnahme	5 797 „
1908/09	71 085	„	„ Zunahme	8 743 „
1909/10	76 236	„	„ „	1 987 „
1910/11	74 092	„	„ Abnahme	1 641 „
1911/12	99 584	„	„ Zunahme	21 192 „

Der Fall der Preise rechtfertigt wohl die Annahme, daß einstweilen die Zufuhren viel rascher wachsen als die Ausdehnung des Verbrauches, die bis in die letzten Jahre durchschnittlich 8 v. H. betragen hat.

Daß die Anhäufung so großer Mengen Kautschuk in London wie sie zurzeit erfolgt, auf diesen Markt drückt, ist außer Zweifel. Für den Käufer in Europa bedeutet es einen großen Vorteil, für die Pflanzungen einen ebenso großen Nachteil. Eine bessere Verteilung des Absatzes auf geradem Wege durch einen Verkauf im Ursprungsland wäre der gegebene Ausweg. England's Einfuhr an Kautschuk aller Art betrug im Jahre 1912 61 033 Tonnen, von welchen dem Gewichte nach 59 v. H. — 36 299 Tonnen, dem Werte nach 71 v. H. wieder ausgeführt wurden. Man sieht daraus, welche Mengen Kautschuk ohne Notwendigkeit nach diesem Lande geführt werden, und wie kostspielig so die Verteilung der Ware wird. Ein weiteres Fallen der Preise wird dazu führen, die bereits 1912 begonnenen Versteigerungen in den Ursprungsländern (Ceylon usw.) zu erweitern.

Die Kinderkrankheiten der Kautschukpflanzungen schlechtes und zu leichtes Zapfen der Bäume, Mangel an Verwaltern und Arbeitern usw. wurden nach und nach überwunden. Besonders die Arbeiterfrage wurde anfangs stark betont. Zweifelsohne hat es hier und da Schwierigkeiten gegeben. Aber die Entwicklung der Kautschukunternehmungen hat sie bisher nicht aufzuhalten vermocht.

Ueber die Ausdehnung des Kautschukverbrauches berichtete Herr Generaldirektor Kommerzienrat L. Hoff, Vorsitzender des Zentralvereins Deutscher Kautschukwarenfabriken, u. a. das Folgende:

Die Ereignisse auf dem Kautschukmarkt in den letzten Jahren haben gezeigt, daß die großen in London zur Versteigerung kommenden Zufuhren von Kautschuk stets schlank Abnahme gefunden haben. Ueber den Weltverbrauch, die Produktion und die Vorräte an Kautschuk liegen bisher folgende Ziffern vor:

	Weltverbrauch	Weltproduktion	Weltvorräte
1909/10	76 036 t	74 152 t	5 998 t
1910/11	74 067 t	76 341 t	12 568 t
1911/12	99 561 t	43 666 t	17 841 t

Diese Ziffern zeigen neben der außerordentlich gestiegenen Produktion eine wesentliche Steigerung des Verbrauchs, die beispielsweise im Jahre 1911/12 gegenüber dem Vorjahre nahezu 25 Proz. des Gesamtverbrauchs beträgt. Auch im Jahre 1912/13 ist nach den bisher bekannt gewordenen Berichten eine etwa 10 prozentige Erhöhung der Absätze seitens der Fabriken zu verzeichnen. Bemerkenswert an der Steigerung des Verbrauchs ist der Umstand, daß eine so große Zunahme des Konsums trotz der schlechten Geschäftslage trotz des durch Ueberproduktion hervorgerufenen Krise in der amerikanischen Automobilindustrie und der allgemein wirtschaftlichen Depression möglich wurde. Besonders ins Gewicht schlägt ist hierbei das wichtige Faktor der Verarbeitung von Regeneraten, d. h. der aus Gummiabfall des zurückgewonnenen Kautschukpräparaten. Der Verbrauch an Regeneraten ist mindestens doppelt so hoch zu veranschlagen als der Verbrauch an Rohkautschuk selbst ein Beweis, daß das Konsum noch recht aufnahmefähig sein muß.

Ein wichtiger Fakt ist wird aus der Verwendung des Kautschuks zahlreiche neue Absatzgebiete eröffnen und die Verwendbarkeit von Gummiwaren aller Art als Bedarfsartikel breiterer Schichten der Gesamtbevölkerung ermöglichen. In Frage kommt insbesondere die Stelle Gummischuhe, der erweiterte Verbrauch von wasserdichten Kleidungsstücken gegen Nässe erhaltender Fußbekleidung usw. Bei der enormen Steigerung des Lederpreise kommt auch die Verwendung von Gummiabsätzen und -sohlen, die sich in den letzten Jahren einen beträchtlichen Markt erobert haben, immer mehr in Betracht. Ein anderer Massenartikel, welcher infolge Preissteigerung des Naturproduktes dem Gummiartikel das Feld wird räumen müssen, ist der Schwamm. Der gewöhnliche Naturschwamm, der in Qualität und Quantität ständig zurückgeht, wird durch den Gummischwamm, der gegenüber jenem viele Vorteile besitzt, voll und ganz ersetzt werden. In Frage kommen ferner Sportartikel wie Fußbälle, Golfbälle, Tennisbälle usw., andere Gummi-Mosaikfußbodenbelag, der sich auf Schiffen bereits besonderer Beliebtheit erfreut, der weiteren Straßenpflaster, das sich schon in vielen Fällen bewährt hat usw.

Aufgabe der Pflanzer muß es allerdings sein, die derzeitigen Produktionskosten so weit wie möglich herabzudrücken, um den Kautschuk billiger auf den Markt zu bringen. Auch dem Ausbau der Wege und Eisenbahnen, besonders in unseren Kolonien, müßte entsprechende Aufmerksamkeit geschenkt werden, um dem Pflanzer und Händler zu ermöglichen, die Gewinnungskosten zu reduzieren und die Transportkosten herabzusetzen. Die laut Beschluß der Kautschuk-Kommission an den Reichskanzler gerichtete Empfehlung, die Heeres-, Post- und Eisenbahnverwaltung auf die Vorzüge einer wasserdichten, gummierten Bekleidung und Ausrüstung hinzuweisen und eine Prüfung herbeizuführen, inwieweit dieselbe bei der Verwaltungen Verwendung finden könnten, ist wie folgt begründet worden:

1. Der Nutzen guter wasserdichter Bekleidung ist für alle Berufe, bei denen Menschen sich lange schutzlos den Unbilden des Wetters aussetzen müssen, seit langem anerkannt.

2. Zu diesen Berufen gehören die Truppe, die Gendarmerie und eine Anzahl von Funktionären des Außendienstes, wie die Beamten der Post- und der Eisenbahnverwaltung.

3. Einen wirklich guten Schutz gibt der Gummi. Dieses Produkt, welches früher eine allgemeine Verwendung bei der Herstellung ähnlicher Bekleidung nicht finden konnte, ist bereits einen außerordentlich verbilligten Absatz derartig im Preise gesunken, daß aus ihm hergestellte Stoffe, wie für Schuhe, Mäntel, Tornisterdeckel, Zeltteile usw. voraussichtlich erfolgreich mit den bisher verwendeten Stoffen werden konkurrieren können. Wo das nicht der Fall ist, wird vermutlich nur eine verhältnismäßig geringe Mehraufwendung genügen, um die unzweifelhaften Vorzüge wasserdichter Bekleidung für die Erhaltung einer gesunden, ausdauernden Truppe, Verlängerung der Dienstzeit anderer genannter Funktionäre zu gestatten. Die Preise des Rohmaterials sind im Zeitraum von 2 Jahren auf ⅓ gesunken und es ist ferner nicht zu befürchten, daß die Preise wieder erheblich steigen, da nur ein nicht sehr großer Teil der neuangelegten Plantagen bisher produziert, das Angebot von Gummi auf dem Weltmarkt also sicher sich noch sehr steigern wird.

4. Das Kolonial-Wirtschaftliche Komitee gestattet sich, auf diesen Umstand aufmerksam zu machen. Es nimmt sich Legitimation dafür aus der ihm in dieser Sache anvertrauten Vertretung eines großen Teils der Plantagenbesitzer und Händler, welche Rohgummi in den deutschen Kolonien produzieren, resp. aus ihnen ausführen, und welche gerade durch den geschilderten Preissturz in große Notlage gekommen sind. Diese würden es deshalb dankbar begrüßen, wenn für ihr Erzeugnis, bezw. Handelsprodukt, die sie unter Aufwendung großer Arbeit und sehr erheblicher Kapitalien, welche beide jetzt ernsthaft bedroht sind, auf den Markt bringen, ein neues Absatzgebiet geschaffen würde, der erhebliche Mengen Gummi verbraucht. Auf diese Weise würde eine erhebliche Steigerung des Preises mit Rücksicht auf das drohende Mehrangebot kaum eintreten können. Aber ein weiteres Herabgleiten der Gummipreise auf ein Niveau, welches sowohl Produktion wie Export verbietet, würde vielleicht aufgehalten werden können.

Die Anregung begründet sich demnach durch das allgemeine Interesse einer zweckmäßigen Bekleidung von Militär, Marine und öffentlichen Beamten, durch das besondere wirtschaftliche Interesse der deutschen Gummi produzierenden Kolonien und schließlich durch das fiskalische Interesse der deutschen Kolonialverwaltung. Bei einem Aufhören der Gummiausfuhr hätte der Kolonialetat voraussichtlich mit einem Ausfall von mehreren Millionen Mark zu rechnen. So sei beispielsweise erwähnt, daß in Kamerun im Jahre 1911 von einer

Gesamtwerte von 21 Mill. Mk., etwa 11 Mill. Mk. auf Gummi entfielen. Zur Bezahlung der Gummis sind über Kristl [illegible] Handel nebenbei gesagt bedeutend 4,7 Mill. Mk. für Waren eingeführt worden. Das Schutzgebiet hat aus diesem Verkehr etwa 2 Millionen Zolleinnahmen und eine nicht genauer zu berechnende Verwaltungseinnahmen und Eingeborenensteuern bezogen. Aehnliche Verhältnisse, wenn sie auch nicht das Gleichgewicht der Schutzgebietsfinanzen in gleichem Umfang in Frage stellen, herrschen in Ostafrika, wo insbesondere der Plantagenkautschuk gezogen wird und viele Millionen Mark in den Kulturen stecken. Auch hier muß der Ausfall ein sehr fühlbarer werden.

Spaltabfälle zur Kunstlederfabrikation. (Aus den Verhandlungen der Tarifkommission. Nachdruck verboten.) Wie die Lederabfälle unterscheidet der Tarif auch die Spaltabfälle nach der Verwendbarkeit. Nur die „zur Verwendung von Lederwaren nicht geeigneten" Spaltabfälle sind in den Spezialtarif III verwiesen. Spaltabfälle sind Stücke, die von der „Spalte" der Rindshäute, dem abgespaltenen die Fleischseite enthaltenen unteren Teil als unbrauchbar abgeschnitten werden, und ferner Stücke, die aus schadhaften Stellen der Spalte ausgetragen werden. Gespalten wird entweder die ausgegerbte Haut oder die gegerbte Haut. Spaltabfälle von ungegerbten Häuten werden, wenn sie nicht weiter verwertet werden können, unter das Leimleder gerechnet; wertvolle Spaltabfälle dieser Art werden gegerbt und liefern ein billiges Futter-, Brandsohl- oder Oberleder. Ihr Wert ist verhältnismäßig mit 20 bis 120 Mk. für 100 kg angegeben worden. Sie werden indessen verhältnismäßig selten versandt und meist in den Betrieben, in denen sie entstehen, weiter verarbeitet. Das aus diesen Spaltabfällen hergestellte Leder wird nicht als Spaltabfall gehandelt. Von den Spaltabfällen von gegerbten Häuten werden die größeren unter die für Düngezwecke bestimmten Lederabschnitzel gewonnen, sie werden mit diesen als Lederabschnitzel und nicht als Spaltabfälle gehandelt. Die größeren Spaltabfälle an gegerbten Häuten dienen z. B. zur Herstellung von billigen Lederwaren, namentlich zur Anfertigung von Brandsohlen, teils zur Bereitung von Kunstleder. Maßgebend für die Sonderung ist dabei nicht die Größe; wenn auch diejenigen Abfälle, die zur Kunstlederbereitung verwendet werden können, an sich durch auch größere Stücke, die entweder sehr dünn sind oder Risse oder Löcher haben, zur Herstellung von Lederwaren nicht geeignet. Spaltabfälle, die zur Kunstlederbereitung dienen, werden nach den Erhebungen der sächsischen Generaldirektion etwa mit 4 bis 20 Mk. für 100 kg bezahlt, doch dürfte der im Antrag auf Abtarifierung angegebene Preis von 3 bis 22 Mk. wohl zu hoch gegriffen sein. Dagegen dürfte der im Antrag bezifferte Preis von 50 bis 90 Mk. für Spaltabfälle, die zur Herstellung von Lederwaren verwendet werden, im allgemeinen zutreffen. Für Abfälle dieser Art scheint übrigens die Bezeichnung „Spaltabfälle" nicht allgemein üblich zu sein. In einer Lederfabrik, die von Eisenbahnseite aus besucht wurde, werden sie „Brandsohlleder" oder „Brandsohlenfall" genannt. Die Aufnahme der „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeigneten" Spaltabfälle in den Spezialtarif III ist seinerzeit von der Tarifkommission beschlossen worden. Man scheint dabei zwischen Spaltabfällen von ungegerbten und gegerbten Häuten nicht hinreichend unterschieden zu haben. Tatsächlich fallen indessen, wie aus den Gutachten hervorgeht, nur Spaltabfälle von gegerbten Häuten unter die Stelle „Abfälle von Häuten und Leder" des Spezialtarifs III und zwar jedenfalls diejenigen, die wie Lederabschnitzel gehandelt werden, während man aber die Tarifierung der zur Kunstlederbereitung dienenden vielleicht im Zweifel sein kann und die zur Herstellung von Lederwaren verwendbaren unzweifelhaft der allgemeinen Wagenladungsklasse gebühren. Bei Umfrage der Stuttgarter Generaldirektion bei mehreren Eisenbahnverwaltungen hat ergeben, daß die Tarifierung der zur Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle zwar nicht einheitlich sei, überwiegend wird aber der Spezialtarif III angewendet, weil man der Meinung ist, daß Kunstleder im Sinne des Tarifs nicht zu den Lederwaren zu rechnen ist und vom Spezialtarif III nur diejenigen Spaltabfälle ausgeschlossen sein sollen, aus denen unmittelbar Lederwaren hergestellt werden können. Der Antrag fällt dieser Auffassung [illegible] jedoch die allgemeine Wagenladungsklasse und dem Werte jener Abfälle für zu hoch. Um eine einheitliche und klare Tarifierung zu schaffen, will er die Spaltabfälle, auch die nur mittelbar als Nutzleder verwendbaren, dem Spezialtarif II zuweisen. Es läßt dies annehmbar [illegible], als eine sichere Unterscheidung zwischen diesen und den nur zur Kunstlederbereitung brauchbaren den Abfertigungsstellen vielfach nicht möglich sei. Daß für die mit Lederabschnitzeln an Kunstdünger [illegible] gesandten Spaltabfälle von geringeren Abmessungen die in dem Ausnahmetarif für Düngemittel vorgesehene Ermäßigung in Anspruch genommen werden kann, würde durch diese Regelung nicht ausgeschlossen und soll wohl auch nicht ausgeschlossen werden. Die Detaillierung der als Nutzleder verwendbaren Spaltabfälle, für die nach ihrem Werte die allgemeine Wagenladungsklasse durchaus angemessen ist, scheint der sächsischen Generaldirektion mit den im Antrage geltend gemachten Gründen nicht ausreichend gerechtfertigt werden zu können. Nach ihrer Meinung sind die Abfertigungsstellen, nötigenfalls mit Hilfe von Sachverständigen, recht wohl in der Lage, zwischen diesen und den nur zur Kunstlederbereitung verwendbaren Spaltabfällen zu unterscheiden. Es ist der Generaldirektion auch nicht bekannt geworden, daß sich hieraus Schwierigkeiten ergeben hätten, obwohl bei der großen Mehrzahl der deutschen Eisenbahnverwaltungen die nur zur Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle nach Spezialtarif III abgefertigt werden. Diese Tarifierung entspricht dem Bestreben der Abfälle, die man seinerzeit darauf a in den Tarifkommissionen gehegt hat. Die Generaldirektion Straßburg/Elsaß, über deren Antrag damals verhandelt wurde, wollte die Spaltabfälle schlechthin in den Spezialtarif II aufnehmen, aus der Begründung des Antrags ergibt sich, daß sie dabei nur an die zur Kunstlederbereitung dienenden Abfälle gedacht hat. Die damals berichtende Verwaltung der württembergischen Staatsbahnen machte darauf aufmerksam, daß auch Spaltabfälle vorkämen, die zur Herstellung von Lederwaren tauglich seien und einen Wert von 40 Mk. und mehr für 100 kg hätten. Die nur zur Kunstlederfabrikation tauglichen, die nur etwa 20 Mk. wert wären, seien bisher als „Lederabschnitzel, zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignet" versandt worden. Sie hielt es deshalb für fraglich, ob die Spaltabfälle besonders zu erwähnen seien, wollte jedenfalls aber die zur Kunstlederfabrikation verwendeten nicht zu den für Lederwaren geeigneten rechnen und vom Spezialtarif III ausschließen. Der Berichterstatter des Ausschusses der Verkehrsinteressenten wies auf den hohen Wert der — in manchen Fällen abgetrennten — Spaltabfälle hin, die noch gegerbt und zur Herstellung von Lackwaren benutzt würden, und hielt es deshalb als tunlich, die Spaltabfälle im Spezialtarif III überhaupt nicht zu erwähnen. Im weiteren Verlauf der Verhandlung erklärte er sich jedoch damit einverstanden, daß die Spaltabfälle unter den gleichen Bedingungen in diesem Spezialtarif aufgenommen würden wie die Lederabschnitzel. Hieraus ergibt sich, daß man die zur Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle dem Spezialtarif III zuweisen wollte. Wenn der Vertreter des Gene[illegible] Streitfrage gehindert hat, daß Lederabfälle, die zur Herstellung von Kunstlederartikeln verwendet würden, als zur Herstellung von Lederwaren verwendbar anzusehen seien, sofern die Kunstlederartikel bei der Anfertigung von Lederartikeln benutzt würden, so dürfte dieser Äußerung gegenüber dem übrigen Inhalt der Verhandlung keine Bedeutung beizulegen und daraus, daß sie keinen Widerspruch erfuhr, nicht geschlossen werden, daß man sie allgemein habe billigen wollen. Ob die Absichten der ständigen Tarifkommission entsprechend in dem größeren Teile der deutschen Eisenbahnverwaltungen angewendete Tarifierung der Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle nach Spezialtarif III zu ändern, liegt kein Anlaß vor. Der Durchschnittswert dieser Abfälle übersteigt zwar die Wertgrenze ein wenig, die sonst im allgemeinen bei der Zuweisung von Gütern zu diesem Spezialtarif festgehalten wird, das reicht aber nach dem Ermessen der sächsischen Generaldirektion nicht aus, um eine Tariferhöhung zu rechtfertigen. Eine Tariferhöhung wäre auch nicht unbedenklich, weil sie den Lederfabriken die Verwertung ihrer Abfälle erschweren und den Kunstlederfabriken, die sich in wenig günstiger Lage befinden, ihr Rohmaterial verteuern würde. Für die Kunstlederfabriken würde die Frachtverteuerung um so mehr ins Gewicht fallen, als sie neben Spaltabfällen auch Lederabschnitzel und Falzspäne verwenden und diese Abfälle öfter in gemischten Ladungen beziehen. Nach dem Durchschnittswert würden die zur Kunstlederbereitung dienenden Spaltabfälle ungefähr den Lederabschnitzeln gleichstehen, die nach dem Antrag der sächsischen Generaldirektion dem Spezialtarif II zugewiesen werden sollen. Die Stuttgarter Verwaltung halte hiernach eine sachliche Aenderung der gegenwärtigen Tarifierung nicht für geboten, zur Vermeidung der aufgetauchten Zweifel möchte sie jedoch vorschlagen, den Zusatz „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignet" zu ersetzen durch „nur zur Herstellung von Kunstleder geeignet". Und dadurch würden die zur Herstellung von Lederwaren verwendbaren Spaltabfälle ausgeschlossen werden, dürfte sie kaum unerheblich, da diese nicht als Spaltabfälle, sondern als Lederabschnitzel gehandelt werden. Sie beantragt deshalb 1. in der Stelle „Abfälle von Häuten und Leder" des Spezialtarifs III die Worte „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignete Lederabschnitzel und Spaltabfälle" zu ersetzen durch „Lederabschnitzel aus denen sich Stücke von mehr als 5 cm im Geviert nicht schneiden lassen, Spaltabfälle, nur zur Herstellung von Kunstleder geeignet"; 2. der ersten Anwendung am Schlusse der Tarifstelle anzufügen: „Abschnitzel von weißgarem (glacégegerbtem) Leder rechnen als Leimleder". 3. der zweiten Anwendung folgende Fassung zu geben: „Befinden sich bei einer Sendung unsortierter Lederabschnitzel einzelne Abfälle, aus denen sich Stücke von mehr als 5 cm im Geviert schneiden lassen, so wird gleichwohl die ganze Sendung nach dem Spezialtarif III abgefertigt". Bei der Abstimmung wurde der Berichtsantrag von beiden Seiten (Verkehrsausschuß und Tarifkommission) mit überwiegender Mehrheit angenommen. Da die Generalkonferenz hierzu ihre Genehmigung erteilt hat, so wird dieser Beschluß am 1. April 1913 in Kraft treten. Ueber den Antrag des Verkehrsausschusses, die nur zur Herstellung von Kunstleder geeigneten Abschnitzel von Oberleder in Ziffer I usw. zu berücksichtigen, wird die sächsische Generaldirektion in der nächsten Sitzung berichten. Rudolf [illegible].

Verkehr mit Schweden. In den letzten Jahren sind in deutschen Interessentenkreisen starke Klagen laut geworden über die Art, in welcher in neuerer Zeit in Schweden die Königl. Verordnung vom 9. November 1895 betreffend das Verbot der Einfuhr von Waren mit irreführender Ursprungsbezeichnung gehandhabt worden ist. Wenngleich anerkannt werden muß, daß gegen den Zweck der gedachten Verordnung an sich Einwendungen nicht zu erheben waren, so läßt sich doch nicht verkennen, daß die Handhabung der Verordnung in sehr vielen Fällen weit über das erforderliche Ziel hinausging und eine schwere Belästigung des deutschen Einfuhr-

handels nach Schweden bedeutete. Als besonders drückend wurde namentlich empfunden, daß die in der Verordnung den Interessenten zur Geltendmachung ihres Rechts gewährte Frist von 4 Tagen in den meisten Fällen sich als zu kurz erwiesen hat. Ferner wurde namentlich auch darüber Klage geführt, daß, wenn eine Beanstandung seitens der schwedischen Verwaltungsbehörde oder im gerichtlichen Verfahren als gerechtfertigt erklärt worden war, die gesamte Sendung, selbst wenn nur ein Teil derselben Anlaß zur Beanstandung gegeben hatte, beschlagnahmt und auf Kosten des Einführers vernichtet werden mußte. Alle über die Handhabung der Verordnung laut gewordenen Klagen sind bei den Vertragsverhandlungen eingehend zur Sprache gebracht worden. Schwedischerseits wurde dabei erklärt, daß eine Revision der gedachten Verordnung bereits in Angriff genommen sei und daß man dabei auf eine möglichste Berücksichtigung Bedacht nehmen wolle. Bei den Verhandlungen sind jedoch darüber hinaus auch die Richtlinien festgelegt worden, in welchen sich die Revision der gedachten Verordnung bewegen wird. Es ist dabei gelungen, die Zusage zu erreichen, daß in Zukunft die nachträgliche Anbringung des fehlenden Importvermerkes oder die Tilgung der irreführenden Bezeichnung gestattet wird, sofern dies nach Ansicht der zuständigen Behörde möglich ist. In diesen Fällen wird also künftig eine Konfiskation der beanstandeten Sendung nicht mehr erfolgen. Allerdings wird dabei eine Strafgebühr zur Erhebung gelangen, welche jedoch im allgemeinen nicht über 10 Prozent vom Werte der Ware betragen soll. Da es nach dem Wortlaut der bisherigen Verordnung ausgeschlossen ist, die beanstandete Ware nachträglich mit dem Importvermerke zu versehen, weil die Verordnung keine andere Möglichkeit als die Konfiskation der Ware zuläßt, bedeutet diese Bestimmung allein schon eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem bisherigen Zustand, wie auch von Interessentenkreisen bereits anerkannt worden ist. Es ist weiter Einverständnis darüber erzielt worden, daß im Gegensatz zu dem bestehenden Zustand bei der Revision der in Rede stehenden Verordnung Vorsorge dahin getroffen werden soll, daß, wenn Waren, bei denen die vorgeschriebene Ursprungsbezeichnung fehlt, zusammen mit anderen nicht zu beanstandenden Waren in einer Sendung verpackt worden sind, nicht, wie dies jetzt der Fall ist, die ganze Sendung beschlagnahmt werden soll, sondern lediglich derjenige Teil der Ware, bei dem gegen die Verordnung verstoßen worden ist. Aber auch dieser Teil der Ware wird in Zukunft nachträglich, sofern dies überhaupt möglich ist, mit dem Importvermerk versehen werden können. Nur in den Fällen, in welchen eine nachträgliche Anbringung des Importvermerkes oder die nachträgliche Tilgung der irreführenden Bezeichnung nicht möglich ist, wird auch fernerhin die Beschlagnahme eintreten. Diese Fälle werden jedoch nur selten sein. Schon jetzt muß eine beschlagnahmte Ware, ehe sie in Schweden zur Versteigerung gelangen kann, nachträglich mit dem Importvermerk versehen werden. Ist dies nicht möglich, so muß die Ware vernichtet werden. Nach den Angaben der schwedischen Generalzolldirektion ist dieser Fall in den letzten drei Jahren nur zweimal eingetreten, in allen anderen Fällen hat sich die nachträgliche Anbringung des Importvermerkes als möglich erwiesen. Es ist ferner Einverständnis darüber erzielt worden, daß bei der Revision der Verordnung den Interessenten an Stelle der jetzt auf 4 Tage bemessenen Frist zur Geltendmachung ihrer Rechte im Beschwerdeweg in Zukunft eine angemessene Frist zur Verfügung stehen soll. Von einer ziffernmäßigen Begrenzung dieser Frist ist abgesehen worden, da sie je nach Lage des Falles größer oder geringer zu bemessen sein wird.

Was die Frage anlangt, in welchem Falle eine irreführende Ursprungsbezeichnung vorliegt, oder das Fehlen einer Ursprungsbezeichnung den Erwerber der Ware über den wahren Ursprung der Ware zu täuschen geeignet ist, so wurde Einverständnis darüber erzielt, daß die betreffende Verordnung überhaupt keine Anwendung finden soll, wenn die Ware im Durchgangsverkehr in Schweden eingeht und nicht zur Wiederveräußerung bestimmt ist. Ferner soll in Zukunft der Umstand, daß ein einzelnes schwedisches Wort, welches den Zweck oder die Bestimmung der Ware angibt, auf ihr angebracht ist, oder daß eine Gebrauchsanweisung in schwedischer Sprache sich auf der Ware befindet, oder daß die Ware eine Dekoration, z. B. in schwedischen Farben, mit schwedischen Wappen, mit schwedischen Volkstrachten, mit schwedischen Landschaften aufweist, an und für sich nicht bewirken, daß die Ware als mit einer irreführenden Ursprungsbezeichnung versehen betrachtet wird. Das Gleiche soll der Fall sein, wenn lediglich ein schwedischer Orts- oder Personenname auf der Ware angegeben ist, welcher weder eine schwedische Qualitätsbezeichnung für die betreffende Warenart bildet (z. B. soll Stahlwaren der Ortsname „Eskilstuna") noch sonst geeignet ist, irrigerweise die Vorstellung schwedischen Ursprungs wachzurufen. In allen diesen Punkten wird die neue schwedische Verordnung für unseren Handel wesentliche Erleichterungen gegenüber dem bisherigen Zustand bringen. J. B.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. D. 27 165. Verfahren zur Darstellung von Halogenacetylchlorid und Acetylchlorid sowie deren Homologen, insbesondere für die Erzeugung von Zellulosederivaten. — Dr. Henry Dreyfus, Basel, Schweiz. — 23. VIII. 12.

12o. A. 21 895. Verfahren zur Herstellung von harzartigen löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd; Zus. z. Pat. 254 411. — Dr. Kurt Albert & Dr. Ludwig Berend, Amöneburg b. Biebrich a. Rh. — 30. XII. 11.

22h. A. 23 364. Verfahren zur Herstellung von Nitrocelluloselösungen, insbesondere für Lackzwecke. — Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow. — 15. XI. 12.

22h. F. 17 665. Verfahren zur Herstellung flüssiger Acetylcelluloselösungen; Zus. z. Pat. 256 922. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln. — 23. XI. 11.

28a. S. 17 977. Verfahren zur Herstellung von Gerbmaterial aus Sulfitablauge. — Dr. Albert Stutzer, Königsberg i. Pr. — 5. XII. 12.

29b. C. 21 411. Verfahren zur Darstellung von Kunstfäden aus Viskose. — Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. — 12. IV. 12.

12o. C. 23 793. Verfahren zur Änderung der Löslichkeit von Acetylcellulose; Zus. z. Anm. C. 21 994. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin und Dr. Anton Lorenz, Zehlendorf b. Berlin. — 19. VIII. 12.

12o. C. 23 738. Verfahren zur Änderung der Löslichkeit von Acetylcellulose; Zus. z. Anm. C. 21 994. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin und Dr. Anton Lorenz, Zehlendorf b. Berlin. — 27. VI. 12.

22i. K. 54 379. Klebmasse zum Befestigen von Schleifscheiben mit Faserstoffunterlage auf Stahlscheiben oder sonstigen Metallunterlagen. — Dipl.-Ing. Carl Kunz, Frankfurt a. M.-Rödelheim. — 25. III. 13.

23c. T. 17 470. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen oder festen Spülmittels für Fette und Öle. — Ernst Twitchell, Wyoming, Ohio, V. St. A. — 4. VII. 12.

39b. B. 71 142. Verfahren zur Verbesserung kondensierter harzartiger Substanzen. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 14. III. 13.

55b. L. 34 001. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Zellstoff aus Holz oder sonstigem Faserstoffmaterial. — Burdett Loomis, Hartford, V. St. A. — 10. II. 12.

39a. H. 59 654. Verfahren zur Herstellung einer Grundmasse für Lederersatz unter Verwendung von Lederfasern. — Hide-Ite Leather Company, Brockton. — 21. XI. 12.

39b. N. 14 290. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für geformte Gebilde. — Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteïne Maatschappij, Amsterdam. — 2. V. 12.

39b. S. 36 192. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften geringwertigen Kautschukmaterials. — The Diamond Rubber Company, Akron, Ohio, V. St. A. — 13. IV. 12.

22i. B. 24 456. Verfahren zur Herstellung von Kaseinleim. — Alexander Bernstein und Dr. Arnold Bernstein, Chemnitz. — 28. I. 13.

Erteilungen.

12o. 262 810. Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren; Zus. z. Pat. 242 145. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln. — 21. VI. 12.

12o. 267 024 a. Verfahren zur Gewinnung von Erythren und anderen ungesättigten Verbindungen. — Albert Gerlach und Rudolf Koetschau, Hannover. — 24. IX. 12.

8l. 267 407. Verfahren zur Herstellung unbrennbarer Dachpappe und ähnlichen Stoffen. — Dipl.-Ing. Alfred Maschke, Mannheim i. B. — 21. I. 12.

39a. 267 326. Verfahren zum Befestigen der Weichgummiwulste auf den Kernen von Gummiwalzen. — Deutsche Gummi- und Weichgummifabrik G. m. b. H., Charlottenburg. — 1. XII. 12.

39b. 262 277. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. — Dr. Karl Gosslau, Kiel. — 28. XI. 12.

39b. 262 475. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. — Georges Reynaud, Paris. — 28. X. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Ing. Darmstadt, M. Geratmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pfalkau i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15. November 1913	[illegible]	3. Jahrgang Nr. 22

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Der Alkohol-Verdrängungs-Prozeß in der Fabrikation des Zelluloids.

Von Dr. H. Schwarz, Zürich.



In meiner vorhergehenden Arbeit habe ich versucht, die Einflüsse ausfindig zu machen, welche für die Erhöhung der Löslichkeit einer Nitrozellulose in Alkohol verantwortlich gemacht werden müssen. Das Studium der Besprechung mag vielleicht bei dem einen oder andern Leser den Eindruck erweckt haben, daß dem mechanischen Druck ein zu geringer Einfluß zugesprochen worden sei und in diesem Sinne möchte ich vorliegende Abhandlung als eine Ergänzung zu meiner vorigen aufgefaßt wissen. Eine besondere Besprechung dieses einen Faktors mag auch deshalb schon als gerechtfertigt erscheinen, weil es sich in der letzten Arbeit mehr um Laboratoriums-Untersuchungen handelte, während diesmal meiner Arbeit hauptsächlich Betriebsbeobachtungen und zum Teil auch Betriebsexperimente zu Grunde liegen.

Wenn es sich darum handelt, eine durch gehöriges Auswaschen mit Wasser erstellte gewaschene Nitrozellulose zu entwässern, so kommen — wenn dies mit Alkohol so geschehen hat — zwei Verfahren dabei in Betracht.

Beiden gemeinsam ist das Prinzip des Verdrängens der Wasserflüssigkeit durch Nachwaschen mit Alkohol. Verschieden ist nur die Art und Weise, wie die Nitrozellulose wieder von dem überschüssigen Alkohol befreit wird. In einem Fall geschieht es „mit Druck", unter Anwendung von hydraulischen Pressen, im andern Fall „ohne Druck", durch Anwendung von Zentrifugen.

Eine Flüssigkeit, welche zur Verdrängung des Wassers sich eignen soll, muß drei Bedingungen erfüllen. Einmal muß sie mit Wasser genügend mischbar sein. Dann darf sie Nitrozellulosen nicht lösen können, denn die Idee besteht ja gerade darin, durch Verwendung einer solchen Verdrängungsflüssigkeit ein vollständiges Trocknen der Nitrozellulose unnötig zu machen. Schließlich muß sie im Stande sein, die eine Komponente des fertigen Produktes zu vertreten. Denn dadurch, daß sie selbst einen Bestandteil des Zelluloids bildet, werden allfällige Ueberreste davon dem Zelluloid nie von Schaden sein können. Als Verdrängungsflüssigkeit ist daher überall der Alkohol im Gebrauch.

Der Zentrifugenprozeß ist schon oft beschrieben worden. Weniger genau unterrichtet ist man über den Trocknungsprozeß mit Hilfe von hydraulischen Pressen. Die Sache kann in der Praxis z. B. folgendermaßen vor sich gehen. Die im Waschraum vermittelst Zentrifugen ausgeschleuderte Nitrozellulose wird in weißen leinenen Säcken nach dem Spritrocknungsraum transportiert. Per Aufzug gelangt sie dort auf die Galerie, wo auch die großen Alkoholbehälter sich befinden. Die noch 30—35% Wasserfeuchtigkeit enthaltende Nitrozellulose wird nun den Säcken entnommen und in einen großen Trichter geleert, von wo sie durch eine Schnecke weiterbefördert wird und in gelockertem Zustande durch ein trichterförmiges Rohr in die unteren Räumlichkeiten gelangt. Dort wird die Nitrozellulose in kleinen quadratförmigen Wagen, die in Tischhöhe auf Schienenwagen zur hydraulischen Presse gerollt werden können, aufgefangen. Diese Wagen sind von ungefähr zwei Fuß Quadratseite und aus galvanisiertem Eisenblech. Ihr Boden ist lose eingelegt und perforiert. Wenn nun ein solcher Wagen gefüllt ist, so wird er zur Waschvorrichtung geschoben. Aus einer breiten, spaltförmigen Düse strömt nun der Alkohol über die Nitrozellulose herunter. Die freie Beweglichkeit dieser Hängevorrichtung bewirkt eine gründliche, nach allen Richtungen und in alle Ecken dringende Berieselung der Nitrozellulose. Der Alkohol dringt durch die perforierte Bodenfläche aus und sammelt sich in einem trichterförmigen offenen Kanal, der unter dem Schienenwege dahinläuft, von wo aus der Alkohol dann in große unter dem Bodenniveau liegende Behälter geleitet wird.

Von dieser Waschstelle aus bewegen sich die Wagen dann zur hydraulischen Presse. Auf dem Wege dahin besorgen Arbeiter das Auspressen des überflüssigen Alkohols von Hand. Am Ende des Schienenweges werden die Wagen aus ihrem Geleise gehoben, auf eine Art Tisch gebracht, dessen Oberfläche etwas kleiner ist als die Bodenfläche des Wagens. Dies hat zur Folge, daß der Rahmen des Wagens unten hängen bleibt, während die perforierte Bodenplatte mit ihrer gesamten Ladung an Nitrozellulose oben auf den Blocktisch zu liegen kommt. Nachdem nun so die Nitrozellulose aus dem Wagen gehoben ist, kann die Platte direkt in die hydraulische Presse eingeführt werden. Eine ganze An-

zahl solcher Platten werden in der Presse auf einander getürmt und damit sind die Vorbereitungen zum Pressen beendigt.

Wenn nun die Presse unter Druck gesetzt wird, so fließt der Alkohol in eine Rinne ab, von der aus dieser wieder in besondere Sammelbehälter geleitet wird. Diesen Alkohol wollen wir der Kürze halber als „Preßalkohol" bezeichnen. Er ist gewöhnlich mehr oder weniger gelb gefärbt und in den meisten Fällen durchaus klar. Bewahrt man einen solchen klaren Preßalkohol in einer verschlossenen Flasche auf, so scheidet sich nach mehreren Wochen ein Niederschlag ab, der so fein und voluminös aussieht, daß er dem Gewichte nach füglich ignoriert werden darf. Manchmal jedoch zeigt der Alkohol eine schwache Opaleszenz, manchmal sogar eine deutliche Trübung. Aber noch andere Erscheinungen können gelegentlich auftreten. Von Zeit zu Zeit — und zwar häufiger im Sommer — drückten gelatinöse Massen, die sich in der Ablaufrinne der hydraulischen Presse in besonderer Weise bemerkbar machten, das Sieb ... am Ablauf zu verstopfen. Die Erscheinung beunruhigte anfangs durch ihr seltenes Auftreten, durch ihr unberechenbares und unerklärliches Auftauchen und Wiederverschwinden an manchen Tagen. Nun ist es kam es, daß sich diese gelatinöse Masse am Boden des großen Sammelbehälters in besonders reichem Maße ansammeln konnte.

Der Augenschein lehrte, daß man zwischen gelöster und gequollener Nitrozellulose zu unterscheiden hatte. Vielleicht konnte man es auch mit einer kombinierten Wirkung von Lösung und Quellung zu tun bekommen. Es galt hier dringlich, die verschiedenen Möglichkeiten im Auge zu behalten.

Es fragt sich nun zunächst, worin denn der Unterschied zwischen einer gelösten und einer gequollenen Nitrozellulose zu bestehen habe. Offenbar besteht das Quellen einer Substanz darin, daß sie eine gewisse begrenzte Menge des Lösungsmittels aufzunehmen vermag, ohne dabei ihre innere Struktur ganz zu verlieren. Ist die Quellung nur gering, so kann die Substanz bisweilen sichtliche Spuren ihrer Struktur oder wenigstens ihrer äußeren Form beibehalten. Die Lösung besteht dagegen darin, daß die Substanz ihrerseits von einer beliebig großen, jedenfalls hinreichenden Menge des Lösungsmittels homogen aufgenommen wird. Bei einer Lösung findet immer eine Desaggregation der Substanz statt, die ihrerseits wieder je nach dem Grade der Verdünnung in mehr oder weniger vollkommenen Dissoziation übergehen kann. Selbstverständlich sind hier wieder zahlreiche Übergangsstufen von dem einen zu dem andern Zustand zu erwarten. So erklärt es sich denn auch, daß die lös- und quellbaren Bestandteile einer unvollkommen löslichen Nitrozellulose sich so verschieden verhalten können. Denn oft sind sie nur wenig gequollen und lassen sich von der ganz klaren Lösung leicht durch Sedimentation und durch Filtrieren trennen. In anderen Fällen sind sie stärker gequollen, lassen sich aber immer noch vollkommen von der Lösung durch einen länger dauernde Sedimentation trennen, wobei immer noch eine vollkommen klare Lösung erhalten wird. Je nachdem die unlöslichen Bestandteile in mehr oder weniger großen, zusammenhängenden Partikelchen zurückbleiben und je nachdem sie mehr oder weniger gequollen sind, kann auch das Volumen von gleichen Gewichtsmengen an unlöslichem Rückstand ein sehr verschiedenes sein. Es tritt auch der Fall häufig genug ein, daß unlösliche Bestandteile in derart feinen und enfgequollenen Partikelchen zurückbleiben, daß sie von der eigentlichen Lösung in Suspension gehalten werden und derselben eine mehr oder minder starke Opaleszenz oder sogar Trübung erteilen. Die Menge der so suspendierten unlöslichen Substanz ist unzweifelhaft dem Gewichte nach sehr minimal, wenngleich sie doch im Stande ist, das Aussehen einer Lösung stark zu modifizieren. Sodann wäre noch an die Fälle zu denken, wo Lösung und Quellung sich mit einander kombinieren.

Die experimentelle Untersuchung wird dadurch so sehr erschwert, daß ich davon absehen mußte, den Zusammenhang zwischen gelöster und gequollener Nitrozellulose weiter zu verfolgen. Auch war es nicht möglich, beide Erscheinungsformen immer so streng auseinander zu halten. Möglich wäre es ja, daß der „gelöste" Anteil einen besonderen Typus von Nitrozellulose darstellte, aber es ist zu wenig Aussicht, um bei dem embryonalen Stande unserer Spezialwissenschaften, insbesondere der analytischen Chemie der Zellulose und ihrer Derivate, einer solchen Vorstellung zum Durchbruch verhelfen zu können.

Dessenungeachtet wurde eine größere Menge solcher gallertartigen Nitrozellulosen eingesammelt, auf einem Tuch im Freien ausgebreitet und abgedunstet. Es blieb eine harte Nitropapier ähnliche Masse zurück, die sich hart und steif anfühlte und die nach vollendetem Trocknen im Trockenschrank im geschnittenen Zustande ganz das Bild einer schlechteren Qualität Nitrozellulose darbot. Daraus schien zu ergeben sich, daß die Nitrozellulose nur gequollen war, denn die Struktur war so ziemlich erhalten geblieben.

37,6 g feuchte Gallerte enthielten etwa 3,1 g Trockensubstanz, was ungefähr $8^1/_4$ Prozenten entspricht. Daraus läßt sich berechnen, daß ein Teil Nitrozellulose etwa 12 Teile Alkohol aufzunehmen vermochte. Die in Frage stehende Trockensubstanz wurde mit Nitrozellulosen gewöhnlicher Art einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, deren Hauptresultate folgende waren:

1. Gewöhnliche Nitrozellulose brennt schneller ab und hinterläßt weniger Asche als obige Trockensubstanz. Dies erklärt sich wohl daraus, daß letztere dem Destillationskessel entstammte, zu dessen Inhalt vorher sicherheitshalber Soda zugesetzt worden war. Dadurch hatte wohl eine teilweise Inkrustation mit dieser Substanz stattgefunden. Diese Inkrustation war es auch, die der Trockensubstanz eine zu hohe Stabilität verlieh, wenngleich auch die Anwesenheit von Karbonat ... durch die übliche Reaktion mit verdünnter Säure nicht nachgewiesen werden konnte.

2. Gewöhnliche Nitrozellulose enthielt 10,82% N,
die Trockensubstanz 10,68% N.

3. Bei der Trockensubstanz gab die Probe mit Methylenblau einen Unterschied von der Nitrozellulose ein unauswaschbares und viel dunkleres Blau.

4. Kochen mit Normalnatronlauge bewirkte bei Nitrozellulose eine Gelbfärbung der Lauge, worauf nach $^1/_2$stündigem Stehen bei 50° C die Nitrozellulose sich unter dunkelbrauner Färbung vollständig klar auflöste. Die Trockensubstanz aber gab schon anfangs dunkelbraune Färbung. Auch hier erfolgte beim Kochen Lösung mit dunkelbrauner Farbe. Aber die Lösung war trübe.

5. Die Jodstärke- und Jod-Jodkaliumprobe riefen weder bei der Nitrozellulose noch bei der Trockensubstanz irgend welche Reaktion hervor.

6. In Kampferalkohol lösten sich beide vollständig auf.

7. In Amylalkohol war Nitrozellulose gut löslich, die Trockensubstanz aber nur zur Hälfte.

8. In kaltem Alkohol waren beide schwer löslich. In siedendem Alkohol waren aber beide nur teilweise löslich.

Diese Feststellung ist ganz besonders überraschend. Hätte man doch gerade hier in Bezug auf die Alkohollöslichkeit die deutlichsten Unterschiede erwarten sollen. Schien es doch erst, als ob die Trockensubstanz einen alkohollöslichen Typus von Nitrozellulose repräsentiere. Entgegen aller Erwartung zeigte es sich nun, daß dem nicht so ist. Offenbar verhält es sich damit so, daß durch den Vorgang des Trocknens die Substanz schwerer quellbar geworden ist. Man mag vielleicht an eine Oberflächen-Veränderung denken, die sich dabei vollzogen hat und durch die nun den Molekülen des Lösungsmittels der Eintritt in die Gewebe erschwert worden ist, oder an eine Vergrößerung der Mizellen, analog dem von Th. Chandelon in Nr. 6 dieser Zeitschrift behandelten Fall anläßlich seiner Besprechung eines Verfahrens zur Beeinflussung der Löslichkeit von Nitrozellulosen.

Um noch Genaueres darüber zu erfahren, wurden vergleichsweise quantitative Bestimmungen ausgeführt über die Löslichkeit der beiden Muster in siedendem Alkohol.

Die Löslichkeitsbestimmung geschah nach der sog. einfachen Vorschrift. Es wurden zu diesem Zwecke je 5 gr in 250 ccm Alkohol (95 Vol.%) während 5 Std. am Rückflußkühler erhitzt und dann je 100 ccm abgedampft. Der hornartige Rückstand ist ziemlich hygroskopisch. Will man aber zuverlässige und gut übereinstimmende Resultate erhalten, so empfiehlt sich bei solchen Bestimmungen die Anwendung einiger Kunstgriffe.

1. Der Hygroskopizität wegen bedecke man beim Herausnehmen der Bechergläser aus dem Trockenschrank diese mit einem passenden Uhrglas, stelle sie ins Wägezimmer und wäge sie erst nach einer Viertelstunde. Das Gewicht ist dann schon bedeutend weniger veränderlich und man erhält so recht gute Resultate.

2. Zum Abdampfen des Rückstandes auf dem mit ruhig Dampf geheizten Wasserbad bediene man sich niedriggewählter, ziemlich weiter Bechergläser, da einmal die Verdampfung in viel kürzerer Zeit erfolgt ist und eine allfällige Zersetzung nicht in demselben Maße stattfinden kann wie in einem hohen Becherglas, das viel länger der Hitze ausgesetzt werden muß. Es wurde ferner bei mehrfachen Kontrollversuchen die Beobachtung gemacht, daß die hornartige Kruste, die in einem hohen Glas sich bildet, von dunklerer Farbe ist als im niederen, was auch auf Ueberhitzung schließen läßt.

3. Der hornartige Rückstand hält stets sehr hartnäckig etwas Lösungsmittel zurück. Man setzt deshalb der Lösung vor oder während des Abdampfens etwas Wasser zu, bis sie sich trübt. Dann erhält man den Rückstand nicht mehr als hornartige Masse, sondern als weißes lockeres Pulver.

Die bei der Anwendung dieser Methode erhaltenen Resultate seien hier einander gegenübergestellt. Bemerkt sei noch, daß die eine Probe zum Unterschied der andere ein Mal mit kaltem Alkohol behandelt wurde, zur Orientierung über die Frage, ob kalter Alkohol vielleicht im Stande sei, jene Substanzen zu entfernen, welche die Gelbfärbung dieser Nitrozellulose bewirken.

Nitrozellulose.

Gew. d. Rückst.	
1. 0,472 gr (7°)	Einheitlich gelb gefärbte Kruste. Bemerkt sei noch, daß durch diese Vorbehandlung mit kaltem Alkohol die sonst gelbliche Nitrozellulose ganz schneeweiß geworden war.
2. 1,180 gr (78° C)	Die Kruste ist durchsichtig klar, farblos, nur von einigen wenigen gelben Adern durchzogen.
3. 0,700 gr (78°)	In der völlig farblosen Kruste fehlen jetzt die gelben Adern ganz.
4. 0,440 gr (78°)	
5. 0,200 gr (78°)	

2,992 gr Nitrozellulose (in Alkohol gelöst).
N-Gehalt der übrig gebliebenen unlöslichen Nitrozellulose 11,79%.
Resultat 59,2% alkohollöslicher Anteil.

Trockenmuster.

Gew. d. Rückst.	
1. 3,000 gr (78°)	Die Kruste ist fast farblos, nur ganz wenig gefärbt.
2. 1,010 gr (78°)	
3. 0,135 gr (78°)	
4. 0,065 gr	

4,210 gr Nitrozellulose (in Alkohol gelöst).

Die zurückgebliebene unlösliche Nitrozellulose war rein weiß. Leider konnte eine Stickstoffbestimmung nicht ausgeführt werden, da durch einen unglücklichen Zufall die Probe im Trockenschrank durch Feuer vernichtet wurde. Die Entzündung geschah nicht infolge Unstabilität des Produktes.

Resultat 66,6% alkohollöslicher Anteil.

Aus diesen Versuchen ergibt sich noch, daß durch einmaliges Kochen nur ein Teil der in Alkohol löslichen Nitrozellulose ausgezogen wird, und daß zur Bestimmung der Gesamtmenge dieses Anteils mindestens 3—4 Kochungen nötig sind. All diese Erhebungen führen uns zu folgenden

Betrachtungen.

1. Die große Rolle der Alkohollöslichkeit der Nitrozellulose.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß fabrikmäßig hergestellte Nitrozellulose, wie sie bei uns in Japan zur Herstellung des Zelluloids verwendet werden mußte, aus einem 50—70%igen in siedendem Alkohol löslichen Anteil und einem in Alkohol unlöslichen Anteil bestand. Es ergab sich ferner, daß der Totalanteil an in kaltem Alkohol löslicher Nitrozellulose etwa 10—20% betrug und auch starken Schwankungen ausgesetzt war, obgleich alle in dieser Hinsicht untersuchten Nitrozellulosen in Bezug auf ihren N-gehalt sehr gleichmäßig waren und die diesbezüglichen Schwankungen kaum aus dem engen Bereich der kleinsten analytischen Fehlergrenzen der Nitrometermethode heraustraten. Es wurde schon früher gezeigt, daß durch eine starke Verlängerung der Nitrierzeit oder durch eine starke Erhöhung der Nitriertemperatur das Verhältnis umgekehrt wird, so daß der in Alkohol unlösliche Teil das Uebergewicht bekommt über den in Alkohol löslichen.

Nitrierzeit und Nitriertemperatur kommen als Urheber dieser merkwürdigen Differenzierungen hier wohl auch in Betracht, vielleicht auch die Nachnitrierung, die einsetzt mit dem Augenblick, wo die Säure aus dem Nitriertopf abgelassen wird und die mit dem Auszentrifugieren der Nitrozellulose zu Ende geht.

2. Verlust an Nitrozellulose.

Es wurde ferner die Quantität Nitrozellulose bestimmt, die in einem Liter Preßalkohol enthalten ist, um eine Idee zu erhalten, wie viel Nitrozellulose beim Verdrängen mit Alkohol verloren geht. Ein klar von der Presse herunterfließender Alkohol zeigte nach erster Pressung im Liter durchschnittlich etwa 4,5—6 gr Nitrozellulose. Wenn dafür ein 93 gewichtsprozentiger Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,813 bei 16° C angewendet wurde, so stieg sein spezifisches Gewicht dabei auf 0,826 bei 16° C, was ungefähr einem Gehalte von 88 Gewichtsprozenten entspricht.

3. Eine nachträgliche Stabilisierung.

Das Auftreten von so großen Mengen alkohollöslicher Nitrozellulose kann für einen Betrieb besondere Unannehmlichkeiten nach sich ziehen, Uebelstände, von denen der Verlust an verarbeitungsfähiger Nitrozellulose noch am wenigsten ins Gewicht fällt. Schon mehr Bedenken könnte die Destillation eines Alkohols erregen, der solche Mengen Nitrozellulose gelöst enthält. Der Hauptübelstand liegt darin, daß ein solcher Alkohol nur durch eine wiederholte Destillation in einer für die Zelluloidfabrikation genügenden Reinheit wiedergewonnen werden kann. Dabei zeigt sich die überraschende Tatsache, daß auch einmaligem Destillieren stets deutlich erkennbare Mengen von freier salpetriger Säure im Destillat aufgefunden zu werden pflegen. Es handelt sich hier um vielleicht niedrig molekulare und unstabile Abbauprodukte der Nitrozellulose, die durch noch so langes Waschen mit kaltem Wasser nicht entfernt werden können. Es sind Produkte, die sich nur in Alkohol lösen, in Wasser aber, wenigstens in kaltem, unlöslich sind. Die Entwässerung durch Alkohol bedeutet daher auch eine Art Stabilisation des behandelten Materials. Allerdings dürfen wir dieser Eigenschaft nicht allzugroße Bedeutung beilegen. Denn wenn in diesem Stadium der Fabrikation noch unstabile Produkte in der Nitrozellulose vorhanden sind, so zeigt uns dies an, daß entweder beim Auswaschen oder beim Bleichen der Nitrozellulose etwas nicht in Ordnung war oder dann, daß überhaupt der ganze Stabilisationsprozeß einer Vervollkommnung fähig oder bedürftig ist. Immerhin darf sich der Zelluloidfabrikant wohl fragen, auf welche Weise man eventuell die Zersetzung einer Nitrozellulose im Destillierkessel wird hintanhalten können, um schon nach einmaligem Destillieren ein reines Produkt zu erhalten. Und weil eben getrachtet werden muß, die Stabilisation schon in dem der Alkoholverdrängung

vorangehenden Akte der Fabrikation so vollständig wie nur möglich durchzulöchern, so wird man eben hauptsächlich dafür zu sorgen haben, daß möglichst wenig Nitrozellulose in den Alkohol hineingelangt. Aus meinen früheren Untersuchungen, welche die Faktoren besprochen, die für das Löslichwerden einer Nitrozellulose in Alkohol von Einfluß sein können, hat sich ergeben, wie wichtig es ist, reines Rohmaterial zur Hand zu haben. Man sorge dafür, daß das Papier aus möglichst reiner Zellulose besteht und daß der zur Verwendung gelangende Alkohol rein und frei ist. In Kontinentalgegenden mit hoch entwickelter Industrie wird diese Forderung leicht genug zu erfüllen sein. Anders aber in weitfernen Gegenden, wo keine Rohmaterialien importiert werden können oder in solchen, deren kurzsichtige Politik häufig darauf hinausläuft „to check the import".

4. Alkohollöslichkeit feuchter und trockener Nitrozellulosen.

Was das Uebergehen löslicher Nitrozellulose in den Alkohol betrifft, so muß hier noch ein Punkt nachgeholt werden, der in meiner früheren Arbeit noch keiner Erwähnung getan worden ist. Jeder Fabrikant von Kollodiumwolle oder ein löse weiß, daß Oktonitrocellulosen im trockenen Zustand weniger löslich ist in Aetheralkohol als im feuchten Zustande, wie man auch dem Wechsel aus der Schleuder kommt. Chardonnet, der diese Tatsache entdeckte, nahm an, daß die Nitrozellulose ein Hydrat bilde, welches löslicher sei als unverwässerte Nitrozellulose. Nach ihm ist Kollodiumwolle mit 25% Wassergehalt viel leichter löslich als trockene Kollodiumwolle. Nach Dange ist aber ein Wassergehalt von 8—10% vorteilhafter. Wenn nun wirklich dabei ein Hydrat gebildet würde, so müßte man mit gutem Recht dem Feuchtigkeitsgehalt der Nitrozellulose auch einen Einfluß auf ihre Löslichkeit in Alkohol einräumen dürfen. Dadurch würden die Verhältnisse beim Alkoholverdrängungsprozeß sich sehr komplizieren. Man würde z. B. kaum sagen können, ob von einer stark eingeschwungenen feuchtigkeitsarmen Nitrozellulose mehr oder weniger Substanz in den Waschalkohol übergehen werde als von einem schlecht ausgeschleuderten nedwasserreichen, wenn man die Löslichkeit von einer mit ungleichen Hydratbildung abhängig machen müßte. Glücklicherweise hat man es jetzt — seit kurzer Zeit[*] erst — nicht mehr nötig, die Chemie des Alkoholverdrängungsprozesses auf eine so schwankende Unterlage zu gründen. Th. Chandelon hat nämlich gezeigt, daß die größere Löslichkeit der feuchten Nitrozellulose nicht daher rührt, daß sie ein Hydrat bildet, sondern nur daher, daß sie durch eingeschlossenes Wasser das Gemisch von Aether und Alkohol verdünnt. Nach Chandelon löst also ein leicht hydratisierter Aetheralkohol besser als ein wasserfreier. Dies gilt aber nur für Aetheralkohol.

Beim Alkohol nun sind die Verhältnisse noch einfacher. Meine Tabelle (l. c.) hat gezeigt, daß reiner Alkohol nur so schlechter löst, je mehr er verdünnt ist. Dadurch wird der Sachverhalt bedeutend vereinfacht. Die Feststellung Chandelons erlaubt uns, von der Möglichkeit chemischer Prozesse, von Hydratbildung während diesen Teilen der Zelluloidfabrikation, ein für allemal zu abstrahieren. Die Erkenntnis, daß durch Aufnahme von Wasser das Produkt chemisch nicht verändert wird, gestattet uns, unsere ganze Aufmerksamkeit dem physikalisch-chemischen Vorgang der Lösung zu widmen. Unser Augenmerk gilt daher nur der Stärke und Reinheit des Alkohols, sowie der besonderen Beschaffenheit der Nitrozellulose.

5. Folgerungen für den Betrieb.



Alkoholverdrängungszentrifuge. [Selwig & Lange, Braunschweig.]

Um ein allzu reichliches Uebergehen von Nitrozellulose in den Alkohol zu verhüten, muß bei der Alkoholverdrängung die Stärke des zur Verwendung gelangenden Alkohols dem Charakter der beim Fabrikationsprozeß resultierenden Nitrozellulose angepaßt werden. Je feuchter eine Nitrozellulose, um so schlechter löst sie sich, bei gleicher Arbeitsweise und bei gleicher Stärke und Qualität des Alkohols. Die Stärke des Alkohols ist so zu wählen, daß möglichst wenig Nitrozellulose sich darin auflöst und gleichzeitig ist auch darauf zu achten, daß durch starke Verdünnung des Alkohols die Wasserverdrängung nicht wirkungslos gemacht werde, in welchem Fall das Endprodukt sich je trüben würde. In dieser Hinsicht können eben noch nicht alle Fabriken nach Schema F arbeiten. Hängt doch so viel von der Beschaffenheit der Rohmaterialien ab. Zu wissen hat man sich ferner, daß es wenig ausmacht, ob der Wasserzusatz durch die Feuchtigkeit der Nitrozellulose geschieht oder durch vorheriges Zugeben von Wasser zum Alkohol.

b. Zentrifugen statt Pressen.

Endlich liegt es mir noch, ob überhaupt die hydraulischen Pressen nicht besser durch Zentrifugen zu ersetzen wären. Durch freundliches Entgegenkommen der Maschinenfabrik Selwig & Lange in Braunschweig ist es mir möglich geworden, die letzte Vervollkommnung auf diesem Gebiete im Bilde vorzuführen.

Es handelt sich um das neueste Modell einer Alkohol-Verdrängungs-Zentrifuge, wie sie von genannter Firma seit Jahren fabriziert wurden, und sich in zahlreichen Privat- und Staatsbetrieben des In- und Auslandes aufs beste bewährt haben.

Diese Zentrifugen ersetzen die sonst zu gleichem Zwecke gebauten Verdrängungsanlagen vollständig und

*) Th. Chandelon, Kunststoffe 1912, Heft 4, Seite 19—71.

vereinigen die beiden, meist getrennt für sich ausgeführten Wasch- und Preßprozesse zu einer einzigen Operation. Außerdem hat die Zentrifuge gegenüber den hydraulischen Pressen beim Verdrängen von Zelluloidkollodiumwolle den großen Vorteil, ein Material zu liefern, das sich in den Knetmaschinen und auf der Walze leicht verarbeiten läßt, während das aus Pressen kommende Material zuerst von Hand oder durch Maschine gebrochen und gelockert werden muß. Nicht nur zeigt es sich, daß infolge des hohen Druckes beim und nach dem eigentlichen Verdrängen die leichtlösliche Nitrozellulose sich teilweise schon gelatiniert, sondern auch daß andererseits Teile der Verdrängung ganz entgehen, so daß selbst beim darauffolgenden Walzen diese unbefeuchteten stark gepreßten Partien nicht mehr zur Gelatinierung zu bringen sind und dann die berüchtigten weißen Punkte ergeben. Das aus der Zentrifuge kommende Produkt ist dagegen immer locker und läßt sich beim Behandeln mit Kampfer leicht gelatinieren.

Aus allen diesen Gründen muß auch die Alkoholverdrängungszentrifuge billiger arbeiten können, zumal es ja auch gar nicht im Interesse des Betriebes liegt, die alkoholhaltende Ware möglichst alkoholfrei zu erhalten. Es ist im Gegenteil vorteilhaft, nicht unter einen Gehalt von 30% Alkohol herunterzugehen, da bei der Verarbeitung auf Zelluloid doch wieder Alkohol zugesetzt werden muß. Die notwendige Menge Kampfer kann entweder in konzentrierter Lösung oder als Pulver hinzugegeben werden.

Vergleicht man ferner einen Wasch- und einen Preßalkohol mit einander*) in Bezug auf ihren Gehalt an gelöster Nitrozellulose, so zeigt es sich, daß durch den mechanischen Vorgang des Pressens der Lösungsprozeß der Nitrozellulose erheblich gefördert wird. Es ist ja zur Genüge bekannt, wie durch Druck chemische und physikalisch-chemische Vorgänge beeinflußt werden, als daß es nötig wäre, diesem Thema noch eine besondere Besprechung zu Teil werden zu lassen. Auf jeden Fall ist zu raten, überall, wo die Folgen einer allzugroßen Alkohollöslichkeit der Nitrozellulose zu befürchten sein könnten, gleich von Anfang an Zentrifugen aufzustellen statt hydraulischer Pressen.

*) Waschalkohol enthält 1,5—3 gr Nitrozellulose im Liter Preßalkohol 4,5—6 gr.

Glasersatz.

Von Dr. A. von Unruh-Berlin.

(Schluß.)

Das D. R. P. 140480 der Rheinischen Gummi- und Zelluloid-Fabrik Mannheim-Neckarau schützt die Eigenschaft gewisser Kohlenwasserstoff enthaltender Derivate des Naphthalins, nämlich des α- und β-Phenylnaphthalins, des α- und β-Benzylnaphthalins, des α- und β-Dinaphthyle und des α- und β-Dinaphthylmethans, ein nahezu geruchloses Zelluloid zu liefern, nicht zu färben und die Transparenz herzustellen. Als Ersatz zu tun. Nach dem D. R. P. 132371 der Deutschen Zelluloid-Fabrik in Leipzig-Plagwitz benutzt man zur Herstellung zelluloidähnlicher Produkte statt Kampfer die Acetylderivate sekundärer, aromatischer Amine wie Acetyldiphenylamin, Acetylphenyltolylamin, Acetylphenylnaphthylamin etc., in denen zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch aromatische Reste substituiert sind. Bei Verarbeitung dieser Körper mit Nitrozellulose erhält man geruch- und farblose, sowie dauernd klar bleibende Produkte von großer Elastizität und Polierfähigkeit. Zelluloide von großer Geschmeidigkeit, absoluter Klarheit und Durchsichtigkeit, Geruchlosigkeit und Lichtechtheit erzeugt man, indem man die Acetylderivate sekundärer aliphatisch-aromatischer Amine mehrfach destilliert und außerdem mit organischen Lösungsmitteln wie Ligroin, Benzol etc. behandelt (Franz. Pat. 341 556 und 377 671 der Chem. Fabrik Weiler ter Meer). Zur Herstellung von zelluloidähnlichen durchsichtigen und elastischen Massen verwendet das Engl. Pat. 1313 von J. N. Goldsmith und der British Xylonite Co. in Brentham, Suffolk als Ersatz von Kampfer Anisöle oder Glyzerinmonoglutarester, Benzoine oder Glyzerinbenzoesäureester, Ester der Phthalsäure oder ihr Anhydrid oder Ester der Bernsteinsäure und aliphatischen Alkohole, Pulegon, Thujon oder diese enthaltende Oele wie das Poley-Oel, Kondensationsprodukte des Acetons oder des Acetonils mit Benzaldehyd, Acetaldehyd oder Formaldehyd. Vorzügliche Ersatzmittel für Kampfer bei der Herstellung von durchsichtigem Zelluloid sind ferner die Körper, die aus ungesättigten zyklischen Ketonen oder künstlich hergestellten Zyklokohlenwasserstoffen und organischen Magnesiumverbindungen, z. B. Benzyl- oder Naphthylmagnesiumhalogeniden entstehen (D. R. P. 202720 von Dr. R. Szelinsky in München). Besonders geeignet sind Benzyldihydrokarvon, α-Naphthyldihydrokarvon, Benzyldihydropulegon. Das Produkt ist ein transparentes biegsames aber doch hartes Zelluloid.

Die Herstellung von Zelluloid und ähnlichen Produkten schützt das Franz. Pat. 382350 von Cyprien Gillet sen. Bei dieser Erfindung ist ein Teil des Kampfers oder anderer bei der Fabrikation des Zelluloids oder ähnlicher Produkte benutzter Stoffe durch einen entsprechenden Teil einer Harz-Rizinusölmischung ersetzt. Zur Benutzung kann jedes alkohollösliche Harz gelangen. Für durchsichtige Massen eignen sich durchsichtige Harze, z. B. Kolophonium. B. G. Bonbrisch in Lausanne (D. R. P. 214398) behandelt eine Lösung von Nitrozellulose mit Luft oder Sauerstoff und verarbeitet das erhaltene Produkt nach Zusatz von Milchsäure oder deren Salzen, Strontiumchlorid und Rizinusöl in üblicher Weise. Etwa verdunstendes Lösungsmittel wird durch Methylalkohol ersetzt. Beim Trocknen hinterbleibt ein schönes, glasartiges Produkt von geringer Brennbarkeit. In dem D. R. P. 220228 von Dr. L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz, ist der Kampfer des Zelluloids durch Chloralhydrat, Chloralalkoholat etc. in geeigneten Lösungsmitteln ersetzt. Aus den genügend flüssigen Lösungen lassen sich schwer entflammbare Platten, Filme, Bänder, Lacke etc. herstellen. Das D. R. P. 221081 der Société Industrielle de Zelluloid in Paris setzt der Mischung aus Nitrozellulose und Kampfer oder Kampferersatzmitteln Maltodextrin zu, wobei die Azidität des Maltodextrins durch Hinzufügung von etwa 5% Borax neutralisiert wird. Durch die Beimischung des Maltodextrins wird die Plastizität, die Transparenz, die Dauerhaftigkeit und der Glanz der Politur erhöht und die Brennbarkeit herabgesetzt.

Die am längsten bekannten Zelluloseester organischer Säuren und die Azetylzellulosen oder Zelluloseazetate. Erst in den letzten Jahren hat man der Ameisensäure statt der Essigsäure mehr Beachtung geschenkt und mit der Herstellung von Formylzellulosen oder Zelluloseformiaten speziell auch als Ersatz für Glas in Form durchsichtiger Massen begonnen.

Nach L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz, wird Azetylzellulose durch Ueberführung der Zellulose in Hydrozellulose und Eintragen letzterer in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure gewonnen (Ver. Staat. Amer. Pat. 654088). Das Franz. Pat. 316500 von L. Landsberg ersetzt die Schwefelsäure durch Phosphorsäure, Meta-, Pyrophos-

phorsäure oder Phosphorsäureanhydrid. Z. B. wird nach der Methode von Girard bereitete Hydrozellulose in der 3—4 fachen Menge Essigsäureanhydrid suspendiert und mit 1% wasserfreier Phosphorsäure versetzt. Nach dem Durchmischen und Erwärmen auf 40—50° erhält man eine zähe, gelatinöse Masse, die in Chloroform leicht löslich ist und nach dessen Verdunsten eine durchsichtige, biegsame Masse bildet. Nach dem Schweizer Pat. 54146 von Brzykowski in Charlottenburg wird ein durchsichtiger, biegsamer, unentzündbarer, witterungsbeständiger, als Glasersatz dienender Formkörper erzeugt, indem man eine oxidylierte Zellulose enthaltende Lösung in Formen gießt, derart die oxidylierte Zellulose zum Erstarren bringt und aus den Formen entfernt. W. H. Walker in Newton Mass. stellt durchsichtige Ersatzmittel für Horn, Zelluloid etc. aus Zelluloseazetat her, indem er dieses ohne oder mit Zusatz von Rizinusöl mit Thymol und Chloroform oder mit einem Phenol allein unter Druck erhitzt (Amer. Pat. 774713 und 774714). Plastische, durchsichtige, zelluloidähnliche Massen von geringer Brennbarkeit lassen sich aus den Azetylderivaten der Zellulose herstellen, indem man z. B. 100 T. Azetylzellulose mit 50 T. Kampfer in Chloroform oder Essigsäurelösung in gelinder Wärme behandelt und das Lösungsmittel verdunsten läßt (Franz. Pat. 317007 und 317008 der Société anonyme des Produits Fréd. Bayer et Cie.). Auch andere Azetylderivate der Zellulose (D. R.-P. 118538 und 120713 von L. Lederer in Sulzbach Oberpfalz aus Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure und D. R.-P. 85329 und 86363 von Croß und Bevan in London aus Zellulose mit Chlorazetyl und Zink- oder Magnesiumazetat) sind zur Herstellung durchsichtiger Massen geeignet.

Dr. A. Eichengrün in Berlin gelang es, eine neue Azetylzellulose herzustellen, die zum Unterschied von anderen in Azeton in Essigäther löslich ist[1]). Dieser „Cellit“ genannte Zelluloseester löst sich in Essigsäure und gibt mit Kampfer oder künstlichem Kampferersatz zelluloidartige Massen (Cellon), die sich besonders dadurch auszeichnen, daß sie vollkommen durchsichtig und glasklar und vor allem sehr schwer brennbar sind. Deshalb sind daraus hergestellte Fäden besonders für Kinematographenfilms[2]) geeignet. Außerdem läßt sich die Masse ebenso wie Zelluloid in Form von Blöcken bringen, zu Stäben, Platten, Röhren etc. schneiden und walzen und so für mannigfache Zwecke als Glasersatz verwerten. Das D. R.-P. 196730 und das Zusatz-D. R.-P. 201910 von Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rhein beseitigen die schädliche Nachwirkung der Schwefelsäure und anderer bei der Darstellung von Azetylzellulose verwendeter Kontaktsubstanzen mit schädlicher Säurenachwirkung durch Zusatz von starken Basen oder deren Salzen mit schwachen Säuren. Auch die Nitrate sind dazu geeignet. Aus den gewonnenen Lösungen lassen sich Films und Zelluloid von vorzüglichen Eigenschaften und großer Durchsichtigkeit gewinnen. — Das D. R.-P. 201907 von E. Fischer in Schöneberg b. Berlin schützt die Herstellung sehr harter, glänzender und durchsichtiger Schichten aus Zelluloseazetat resp. Zellulosenitrat durch Lösen dieser Körper in Nitromethan und Verdunstenlassen des Lösungsmittels. W. Merckens und H. B. Monteserijnn (Engl. Pat. 8647 vom 9. April 1910) stellen transparente, nicht entzündbare Films etc. durch Verwendung eines Doppelesters der Zellulose her. Sie verwenden statt des reinen Zelluloseazetats Zelluloseester mit verschiedenen Säureradikalen (Zelluloseschwefelsäureazetat) und Phenolester etc. Gemischte Lösungen von Azetyl- und Nitrozellulose in Dinetonalkohol liefern Produkte von größerer Festigkeit, höherer Isolierfähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien als solche aus reinem Zelluloseazetat (D. R.-P. 246967 von W. F. Doerflinger in Brooklyn, V. St. A.).

Das erst neuerdings zur Anwendung gelangende, für die gleichen Zwecke wie die Azetylzellulose dienende Zelluloseformiat wird nach dem Franz. Pat. 376262 von J. P. Bemberg, A. G., durch Einwirkung von Ameisensäure auf Zellulose in Gegenwart wasserentziehender Säuren hergestellt. Dazu ist Schwefelsäure verwendbar, besser jedoch gasförmige Salzsäure, da diese einen regelmäßigeren Verlauf der Reaktion bewirkt und die Zellulose nicht so schnell zum Gelatinieren bringt. Das D. R.-P. 239701 der Internationalen Zellulose-ester Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue b. Stettin bringt die Formylzellulose durch Zusatz von Milchsäure in Lösung. Man verfährt nach dem D. R.-P. 233589 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld derartig, indem man Zellulosehydrate bei gelinder Wärme in Ameisensäure löst. Dann gibt man Milchsäure hinzu, destilliert die Ameisensäure im Vakuum bei gelinder Wärme ab, bis ein zäher glasklarer Sirup zurückbleibt, der beim Erkalten eine feste klare plastische Lösung gibt. Die oben erwähnte Lösung von Formylzellulose in Ameisensäure kann ebenfalls direkt auf Films, Platten etc. verarbeitet werden (Engl. Pat. 1570 der Ver. Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld vom 30. Juni 1910). Durch Behandlung der Zellulose mit Ameisensäure und Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure unter Zusatz von Chlorzink stellen Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld Formiate der Zellulose her, die ebenfalls als Glasersatz geeignet sind (Franz. Pat. 422542 und D. R.-P. 237765 und 237766).

Die Eigenschaft des Leimes und der Gelatine aus ihren gallertartigen Lösungen beim Eintrocknen zu hornartigen, festen, durchsichtigen Körpern zu erstarren, haben die Veranlassung dazu gegeben, auch diese Stoffe als Glasersatz nutzbar zu machen. Nach dem D. R.-P. 128035 der Ersten Offenbacher Gelatine-Folien-Fabrik Koch und Liebmann werden unlösliche Gelatinefolien in der Weise hergestellt, daß man Glasplatten, die mit Soda, Holzasche und Talk gereinigt und in erwärmtem Zustande durch eine Lösung von Kautschuk in Benzin gezogen werden, mit einer Gelatinelösung übergießt und nach dem Trocknen in eine Lösung von essigsaurer Tonerde eintaucht. Man trocknet dann den Ueberzug abermals und zieht ihn von der Glasplatte. Die Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) in Berlin erzeugt wasserunlösliche Gelatinekörper bezw. unlösliche Gelatine enthaltende Massen dadurch, daß sie die fertige Gelatinefolie in die Lösung eines Aldehyds (Formaldehyd, Azetaldehyd, Akrolein, Benzaldehyd etc.) eintaucht oder die Gelatinelösung mit der Aldehydlösung versetzt und auf einer Unterlage eintrocknen läßt (D. R.-P. 104365, 116446 und 116800). Die Herstellung eines Zelluloid- resp. Glasersatzmittels aus Leim oder einem ähnlichen Kolloidstoff, einer Säure und Formaldehyd kennzeichnet den Inhalt des D. R.-P. 220685 von H. Heydenbauer, A. Bánhegyi und K. Glaser in Wien. Darin wird ein Gemisch von Leim, Gelatine oder tierischem Albumin mit Carragheenextrakt, Essigsäure oder einer ähnlich wirkenden Säure und Alkohol versetzt und das Ganze mit Formaldehyd gehärtet.

[1]) Chem. Ztg. Rep. 1907 S. 225. — Nach Angaben von anderer Seite sind die ersten löslichen Zelluloseester von G. W. Miles erfunden worden (amer. Pat. 838350 von 1906), dessen deutsche Patentanmeldung die Elberfelder Farbenfabriken aufkauften.

[2]) Hierzu schreibt man uns von anderer Seite: Es ist ein Irrtum, daß Cellon in Kinematographenfilms verwendet wird. Hierzu wird im allgemeinen Zelluloseazetat verwendet (vgl. Mork, Franz. Pat. 415733), und nicht Cellon, das eine feste Lösung von Zelluloseazetat mit verschiedenen Kampferersatzmitteln ist. Ueberhaupt ist Cellon bloß ein Phantasiename für Zelluloseazetat, wie es deren viele gibt, wie Acellon, Ensellit (Cellonit) usw.

Neben Leim und Gelatine sind auch Produkte des Kaseins und der eiweißartigen Stoffe, der Albumosen, geeignet als Glasersatz zu fungieren. Nach Chemische Fabrik auf Aktien vormals E. Schering in Berlin (D. R. P. 99509 und 107637) lassen sich durchsichtige unlösliche Massen aus diesem durch Behandlung mit Formaldehyd herstellen. A. Spitteler in Prien am Chiemsee gewinnt durchsichtige Massen aus Kasein, durch Lösen in Alkali, Abscheidung der nichteiweißartigen Anteile und Weiterverarbeitung der klaren Kaseinlösung (D. R. P. 115681). Die Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vormals Menier-J. N. Reithoffer in Harburg an der Elbe (D. R. P. 141309) verwenden zum Klären der Kaseinlösungen behufs Herstellung durchsichtiger Massen an Stelle von Aetzalkalien kohlensaure Alkalien. Dabei ist die Zersetzung weniger stark als bei Verwendung von Aetzalkalien, und es wird ein vollkommen klares und durchsichtiges Produkt gewonnen. Plastische, durchsichtige und als Glasersatz geeignete Massen erzeugen H. Chateilneau und A. Finnry (D. R. P. 185240 und 185241), indem sie Kasein mit einem Phenol (z. B. Karbolsäure, Kresol oder Guajacol) mit oder ohne Druck erhitzen oder aber, indem sie dem Gemisch von Phenol, Kasein und Zellulose oder Zellulosederivaten einen Zusatz von Kampfer beifügen. Ein Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen Massen schützt das D. R. P. 198473 von W. Beix in Berlin. Die die Trübung der Kaseinlösungen bedingenden Stoffe werden durch wässerige Lösungen basischer Salze der Phosphorsäure, Borsäure oder schwefligen Säure abgeschieden. Die klare Lösung wird dann weiter verarbeitet. Die Herstellung einer plastischen Masse aus Kasein geschieht nach dem D. R. P. 128815 von J. Mennik in Dentschbrod in Böhmen derart, daß man die Kaseinlösung mit einer Harzlösung innig vermischt, vegetabilische oder animalische Stoffe hinzumischt und Formalin hinzusetzt, wodurch das Kasein zum Gerinnen gebracht wird. Aus der noch plastischen Masse läßt sich ein isolierfähiges, leichtes und bruchfestes Produkt gewinnen, indem man sie auf eine Unterlage aus Draht, Rohr oder Strohgeflecht bringt. Die Engl. Pat. 17657 vom 31. August 1899 und 17258 vom 5. August 1902 von A. Spitteler in Prien am Chiemsee schützen die Herstellung von durchsichtigen Massen durch Behandlung von Paranucleoproteidlösungen, z. B. Milch mit Aetzalkalien oder Alkalikarbonaten. Die sich bildende Gallerte wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und gibt nach dem Trocknen und Koagulieren eine durchsichtige feste Masse, die sich als Glasersatz eignet. Eine als Ersatz für Glas, Zelluloid, photographische Platten etc. verwendbare Masse stellt G. W. Beix in Berlin durch Koagulation von Kasein aus seinen Lösungen mittels Formaldehyd her (Franz. Pat. 317407). Die Masse wird dann entwässert und ev. unter Anwendung von Druck und Wärme getrocknet. Das Produkt zeichnet sich durch seine vollkommene Durchsichtigkeit und gleichartige Beschaffenheit aus.

Die D. R. P. 114412, 121530, 125621, 128124 und 129064 von Dr. W. Holtschmidt in Bonn a. Rhein schützen Verfahren zur Herstellung von entfärbtem Eiweiß aus Blut, tierischen Sekreten wie Milch, sowie aus eiweißhaltigen Flüssigkeiten pflanzlichen Ursprungs wie Rübenmelasse, überhaupt aus allen löslichen, Eiweißstoffe enthaltenden Flüssigkeiten. Diese Stoffe werden mit einer Permanganatlösung und Schwefelsäure versetzt und durch Natriumsulfit entfärbt. Daraus läßt sich das Eiweiß in einer Form gewinnen, die es als Glasersatz geeignet macht. Nach dem D. R. P. 128244 werden Eiweißstoffe durch Säuren oder Alkalien oder als solche wirkende Salze aufgeweicht und erst dann mit Oxydations- und Reduktionsmitteln behandelt. Das koagulierte Eiweiß geht beim Trocknen in einen hornartigen Zustand über. Um daraus ein entfärbtes Eiweiß zu gewinnen, werden die Oxydations- und Reduktionsmittel gleichzeitig mit den Aufweichungsmitteln hinzugefügt (D. R. P. 129064). Z. B. werden 20 g trocken gemahlene Fleischabfälle, Blutpulver oder dergl. mit ca. 100 ccm Salzsäure von 10—22% in einem verschließbaren Glasgefäß gut durchgeknetet, alsdann 2 g chlorsauren Kali hinzusetzt und bis zur Entfärbung öfters umschüttelt. K. Dengenigne in Lyon (V. St. Am. Pat. 863268) unterwirft eiweißartige Substanzen in einer Kochsalzlösung (z. B. Kasein) der elektrolytischen Behandlung und erhält bei Verwendung von Blei- oder Aluminiumelektroden eine unlösliche, farblose, hornartige Masse, die als Ersatz für Zelluloid und Glas dienen kann. Das Franz. Pat. 382122 von K. Desgeorges und F. Lebrell hat als Gegenstand der Erfindung ebenfalls die elektrolytische Behandlung von Eiweißstoffen in Natriumchloridlösung. Die Masse wird nach der Elektrolyse zur Reinigung von Phosphaten etc. auf 120° erwärmt und in dünnen Scheiben zerschnitten, die man in fließendem Wasser auswäscht. Ein Zusatz von Schwefel oder schwefliger Säure von Anfang an, bewirkt die Entstehung durchsichtiger Massen. A. Stockar und F. Lehmann in Berlin (D. R. P. 102133 und 232349) stellen zelluloidartige Massen aus Agar-Agar, Ceresin, Wachs, venetianischem Terpentin, Rizinusöl und Stärke her. Ebenfalls gut durchsichtige Masse erhält man, wenn man einer Mischung aus Agar-Agar oder anderen aus Meeresalgen gewonnenen Gelatine-Substanzen und Wachs, Rizinusöl oder Mohnöl noch Kasein zusetzt. Paul Claude Juquennin und Robert-Emile-Eugène Hérinnd in Frankreich erhielten ein Patent (Franz. Pat. 424820) auf die Herstellung eines Stoffes, der geeignet ist, als Ersatz für Glas, Zelluloid, Glimmer, Gelatine etc. zu dienen. Danach werden 75 g Fischleim, 125 g Gelatine, 45 g Meeresalgen, 15 g Isländisches Moos, 5 g Glyzerin, 5 g Natrium- oder Kaliumsilikat, 20 g Alkohol von 90% und 10 g Glukose gemischt und in der Wärme bei einer Temperatur von wenigstens 70° filtriert. Beim Abkühlen und Trocknen dieser Lösung erhält man glasähnliche Produkte, die in eine Auflösung von 20 Teilen Eiweiß in 80 Teilen destilliertem Wasser getaucht werden. Um den so erhaltenen Gegenständen die erforderliche Härte und Festigkeit zu erteilen, stellt man eine Lösung von 250 g Kapon, 15 g Terpentin, 75 g Nitrozellulose, 15 g Kolophonium, 5 g Zelluloid, 40 g Alkohol von 90%, 5 g Methylenäther her, taucht die Gegenstände in diese ein und läßt trocknen.

Bakelit, ein synthetisches Harz, welches durch Kondensation von Phenolen mit Formalin hergestellt wird, kann in manchen Fällen Glas ersetzen. Dieses Produkt zeigt häufig den Nachteil, sich mehr oder weniger gelb bis rot zu färben, welche Eigenschaft der Verwendung dieses Körpers in vielen Fällen Abbruch tut. — Das D. R. P. 140552 von A. Luft stellt durchsichtige plastische Massen her, indem das durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol hergestellte, spröde Harz in Azeton, Alkohol, Glyzerin, organischen Säuren etc. gelöst, in Formen gegossen, eingedickt und getrocknet wird. Ein Gemisch von Glyzerin und Formaldehyd, welches der Masse zugesetzt wird, erhöht deren Härtegrad. Zur Erhöhung der Plastizität setzt man Kampfer, Rizinusöl oder dergl. hinzu. Ein Verfahren zur Darstellung farbloser bezw. sehr hellfarbiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden wird durch das D. R. P. 233395 der Bakelite-Gesellschaft geschützt. Danach werden die in den löslichen Kondensationszwischenprodukten enthaltenen farbstoffbildenden Körper vor der Erhärtung durch geeig-

nete Extraktionsmittel wie z. B. Aether entfernt. Eine glasartige Masse stellen Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rhein (Schweizer. Pat. 40994 v. 7. XII. 07) durch Erhitzen von 100 T. Phenol mit 100 T. 40prozentigem Formaldehyd und 30 T. neutralem Natriumsulfit im offenen Gefäß zuerst bei Wasserbadtemperatur und nach Eintritt der Reaktion auf 130°. Das Ganze erstarrt zu einer hornartigen, glasigen Masse, die sich vorzüglich bearbeiten läßt.

Als Beispiele zur Herstellung von Glasersatzprodukten aus Kasein oder Oesein mögen die D. R. P. 184915 von Dr. J. Hofmeier in Kainbach bei Graz (Oesterr. Pat. 28702) und die D. R.-P. 197250 und 202265 von Dr. A. Heilbronner und E. Vallée in Paris dienen. Nach dem ersteren erzeugt man hornartige, plastische Massen aus Keratinsubstanzen, wie z. B. Horn, Haaren und dergl. Die mit verdünnten Mineralsäuren bei einer Temperatur bis etwa 70° behandelten Keratinsubstanzen werden so lange der Einwirkung eines alkalisch wirkenden Stoffes (z. B. Alkalilauge) ausgesetzt, bis eine Quellung eintritt zum Zwecke, durch Komprimieren der Masse ein hornartiges Endprodukt zu erhalten, welches in bekannter Weise durch Formaldehyd gehärtet werden kann. Heilbronner und Vallée behandeln Ossein bei Temperaturen nicht über 60° mit Alkalilauge und lösen dann in geeigneten Lösungsmitteln wie z. B. in Wasser, Aetzalkalien, Alkalikarbonaten, wässerigen Ammoniaklösungen, Essigsäure, ammoniakalische Lösungen von Metalloxyden (Kupfer-, Nickel-, Silber-, Quecksilber- etc. Oxyden), in mit Glyzerin versetzten Kupfersulfat, in Chloralammonlösung etc. (D. R.-P. 197250). Das D. R.-P. 202265 macht diese Lösungen für praktische Zwecke durch Ausfallen oder Gerinnenlassen des Osseins nutzbar. Das Koagulieren kann durch verschiedene anorganische und organische Substanzen, z. B. gewisse neutrale oder saure Metallsalze wie Ammoniumalaun, Chlorzink, Kupfervitriol, alkalische Persulfate, mit Gerbstoffen oder Oelsäure versetzten Kochsalz, Alkohol, Azeton, Gerbsäure etc. geschehen. Nach diesem Verfahren lassen sich Scheiben, Platten, Formstücke, plastische Gegenstände, Ueberzüge, Träger für photographische Emulsionen etc. herstellen.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Zelluloid, Glas, Elfenbein etc. aus Salzen der Fettsäuren schützt der Inhalt des D. R. P. 217878 von J. E. Thorton. Danach werden Aluminium- oder Zinksalze der Fettsäuren mit einem flüchtigen Lösungsmittel behandelt und die entstandene Lösung alsdann zum Trocknen gebracht. Die Masse kann vorzügliche Verwendung zur Herstellung transparenter Films und Scheiben finden. Vollkommen durchsichtige, plastische Massen ergeben nach dem D. R.-P. 245443 von Dr. L. Lilienfeld in Wien Holzöl oder Holzölfettsäuren oder deren Substitutionsprodukte, Ester oder Salze beim Erhitzen mit Amidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem geeigneten Kondensationsmittel bei An- oder Abwesenheit von Wasser. Die Gegenwart von geringen Mengen Wasser bei der Reaktion ist von Vorteil, da dadurch ein zu stürmischer Verlauf der Reaktion vermieden wird. Nach dem Erkalten nimmt die Masse die gewünschte Konsistenz an und kann dann auch mit Wasser nachgespült werden. Je nach dem Verhältnis der angewandten Substanzen, der Menge der aromatischen Amine und des Kondensationsmittel zu dem Holzöl, je nach der Temperatur und der Dauer der Reaktion erhält man Produkte der verschiedensten Beschaffenheit, ähnlich der Konsistenz verdickter Oele, des Kautschuks, der Guttapercha oder des Balata bis zu solchen plastischen Massen wie Zelluloid oder Harz. Die Produkte können daher als Ersatz dieser Körper oder als Beimischung zu ihnen Verwendung finden. Sämtliche Modifikationen sind vollkommen durchsichtig und daher besonders als Glasersatz gut geeignet.

Aus den angeführten Beispielen mag man ersehen, wie mannigfach die Möglichkeit der Verwendung von Glasersatzmitteln ist, und in der Tat werden diese und ähnliche Erzeugnisse in kolossalen Mengen und in größter Mannigfaltigkeit für die verschiedensten Zwecke als Ersatzmittel für das Glas benutzt. Wenn auch dieses im allgemeinen heutzutage bei weitem nicht zu den kostbaren Kunstprodukten zählt, so ist doch für viele Zwecke manches als Vorstehendes angeführte Ersatzprodukt empfehlenswert, ja sogar noch wertvoller als das Glas selbst. Deshalb wird man der Erzeugung und Verbesserung unserer Glasersatzmassen auch weiterhin seine Aufmerksamkeit schenken müssen.

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin (Fortsetzung.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Heinrich Thiemann in Stolp (Pommern)	Oesterr. Patent Nr. 22371, franz. Patent Nr. 381195, holl. Patent Nr. 13180/1306	Die in China als Kiolöl bekannten Abfälle der Baumwollsaatölfabrikation werden geröstet oder anderweitig mit Glas oder anderen Hartmassen vermengt = Isoliermassen
Heinrich Thiemann in Stolp (Pommern)	Oesterr. Patent Nr. 22372	Vorstehendes Gemisch wird noch mit Oxalsäure, Wein- oder Zitronensäure oder deren Salze versetzt = Isoliermasse
Kabelfabrik Aktiengesellschaft in Wien	Oesterr. Patent Nr. 31231	Stearin oder ein anderes Fettgemisch od. eine Mischung dieser wird auf über 130°C erhitzt = Isoliermasse.
Hermann Wolff in Innsbruck	Oesterr. Patent Nr. 41421, schweiz. Patent Nr. 45961	Schwefelhaltige Isoliermasse

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Edward Salomon Ali Cohen in Singapore	Oesterr. Patent Nr. 11784	Ein Gemisch aus Asphalt, Paraffin, Guttapercha, Erdwachs, Alkali und Harz werden unter Erhitzen mit einem oxydierten vollkommen getrockneten und gereinigten Oel gemischt und die Mischung vulkanisiert = Isoliermasse
Theodor Guttmann in Mülheim a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 19781	Hülle aus geteiltem Fiber, Isoliermaterial und aus mit Wachs, Paraffin, Harz oder Mischungen dieser getränkt = Isolierhülle.
Gottfried Dionissi in Zürich Wollishofen	Schweiz. Patent Nr. 31366	Einwirkungsprodukte von Fettsäuren auf Kohlehydrate = Isoliermasse
Hermann Wolff in Innsbruck	Schweiz. Patent Nr. 42804	Völlig entleimte Knochen-wolle = Material für Isolierhüllen.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Joh. Meyenberg in Baar (Zug, Schweiz)	Schweiz. Patent Nr 32362	Animalische Eiweißstoffe werden mit Kasein, Formaldehyd und Gerbsäure zu dichten gepreßt = Isoliergläser
John-Hall Kolman in Pittsfield (Mass.)	Schweiz. Patent Nr 14909 und Nr 15404	Harter Leinöllack dargestellt aus Asphalt, gekochtem Leinöl, Gummi und Tangentin = Isolieröl
A. Saurer, Hausen in Arbon (Schweiz) u. Ad. Gantenbein in Wien	Schweiz. Patent Nr 19125	Gemenge aus Kautschuk und Karnaubawachs u. dgl. = Isoliermasse
Luigi Lombardi in Turin	Schweiz. Patent Nr 20580	Platte aus einer homogenen Wachsmasse = Dielektrikum.
[illegible] Werke A. G. in Oerlikon (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr 2685 brit. Patent Nr 23243/1902	Gemenge von Seide und einem Bindemittel = Isoliermasse
Haare & Walldier in Hannover	Schweiz. Patent Nr 33281 franz. Patent Nr 322361	Handschuh aus antiseptischem Leder mit Isolierstoff
Emil Nuss in Interlaken (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr 33654	Isolierplatte aus durch [illegible] zusammengehaltenem Sägespänen.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Schweiz. Patent Nr 14096	Formaldehyd wird als Abspaltungsprodukt auf Naphthalin in Gegenwart von Benzol mit Einwirkung gebracht — Harzersatz

3. Isoliermassen, hergestellt aus anorganischen und organischen Stoffen.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Jodun Keller in Köln-Deutz	D. R. Patent Nr 6414 (8. I. 79)	Gemisch von 40% Asbest, 22% [illegible], 20% [illegible] und 20% an [illegible] gemahlenen Hanfseiden im Holländer gemahlen, mit der [illegible] zu Platten geschöpft mit Wasserglas getränkt, an der Luft getrocknet und zu Ringen oder Platten geschnitten = Dichtungsmaterial für Dampfleitungen.
Thomas Jefferson Mayal in Reading (Mass.)	D. R.-Patent Nr 16436	Gemisch von Graphit, Kautschuk und Schwefel wird vulkanisiert = Isoliermasse
Arthur Thaddeus Woodward in New York	D. R.-Patent Nr 18907 (13. IX. 81)	Gemisch aus Silikat, Harz oder Kopal [illegible] und Öl = Isoliermassen.
Willoughby Smith in Wharf Road City Road (Middlesex)	D. R.-Patent Nr 26162 (19. [illegible] 83)	Gemisch von Guttapercha und Zinkweiß = Isoliermasse.
Marshall Munday und Richard Edward Gooldon in London	D. R.-Patent Nr 21533 (21. VIII. 82), brit. Patent Nr 3171/1882	Unter Erhitzen hergestellter Gemisch von Mineralwachs, Holzteer, Schellack, Asphalt, Holz, Flachs, Baumwolle oder Papier mit oder ohne Zusatz von Mehl aus Schiefer, Kieselgur oder Ton = Isoliermasse
Willoughby Smith in London	D. R. Patent Nr 28377 (8. III. 83), amerik. Patent Nr 274914	Gemisch von Guttapercha und gemahlener Kohle = Isoliermasse
Edwin Thomas Truman in London	D. R.-Patent Nr 27077 (21. VI. 83)	Gemisch von Graphit mit Guttapercha, Gummi oder [illegible] = Isoliermasse

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Montelius Zing in London	D. R.-Patent Nr 35924 (22. XII. 85)	Gemisch von Kautschuk, Schwefelantimon, Schwefel, Kohle, Magnesia und Magnesiumcarbonat = Isoliermasse
Philipp Weindel, Firma Weindel, Zollhaus bei Worms a. Rh.	D. R.-Patent Nr 34335 (4. I. 86)	1—5 Volumen Haarkalk (Äscherkalk), 1—5 Volumen zerkleinerte Lederabfälle der Weißgerbereien, 1—10 Volumen [illegible] Gerberlohe werden mit 1—10 Volumen Wasser gemischt, zu Ziegeln geformt und an der Luft getrocknet. Eventuell kann der Haarkalk ganz oder teilweise fehlen oder durch gewöhnlichen Ätzkalk ganz oder teilweise ersetzt werden = Wandverkleidung, Baumaterialien
F. J. Hallemann in Berlin	D. R.-Patent Nr 49261 (28. II. 89)	Zelle Pappe wird in eine Lösung von Natronwasserglas und Englischrot gebracht, gewellt und mit ebenso präparierten Verstärkungsleisten versehen, worauf die Ausfüllung der Wellen beiderseits mit einem Gemisch aus 1 Teil mit [illegible] imprägnierten Sägespänen und 2 Teilen Kieselgur unter Zusatz von Wasserglas erfolgt, nach dessen Abtrocknung die eine Seite mit Papierfilz oder Dachpappe, die andere Seite mit Asbestpapier bekleidet wird = Bekleidungsplatten für Wände und Decken.
Firma Woodhouse & Rawson United Limited in London	D. R.-Patent Nr 54494 (14. XI. 89)	Gemisch von Zement und [illegible] Gips wird zu Isolatoren geformt und nach dem Erhärten mit festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, Paraffin oder Harzen in Lösung getränkt.
Ernst Fedeler in Stamford Hill (Engl.)	D. R. Patent Nr 57616 (4. VI. 90), österr. Patent Nr 10371/1890	Aus reinem Zellstoff dargestellte Pulpe wird mit Metallsalzen gemischt, im Holländer durchgearbeitet, das Gemenge wird mit Seife und Alaun [illegible] und mit Flammschutzmitteln getränkt und unter Zwischenlagen von nichtleitendem Material werden Blätter aus diesem Material aufeinander geschichtet, gepreßt, getrocknet und mit Konservierungsmitteln imprägniert = Isoliermasse.
Johann Hampart in Duisburg	D. R. Patent Nr 60866 (23. I. 91)	Rohre werden aus Streifen hergestellt, die aus Leinwand, Hanfgewebe u. dgl. bestehen, welche vor dem Aufwickeln auf einen Dorn mit einer durch Vermischen von Harzöl mit Kalkhydrat bereiteten, künstlichen Seife bestrichen werden sind = feuerbeständige Rohre
Luda Bedradiain in Stockholm und August Hemander in Karlsta (Schweden)	D. R.-Patent Nr 77812 (2. IX. 93)	Steinkohlenpech wird mit Schwefel auf 120—175° C erhitzt = Isoliermasse.
Paltan & Galt... in Carlswerd in Mülheim a. Rh.	D. R. Patent Nr 82147 (12. IV. 95)	Gemisch von Magnesia, Asbest, Talk, Infusorienerde, Lehm, Gyps und Natriumsilikat oder Kaliumsilikat = Schutzumhüllung für elektrische Leitungen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Pierre Jeannes in Brüssel	D. R.-Patent Nr. 93 569 (18. X. 95.)	Gemisch von Damarharz und Asphalt wird mit Terpentin bis auf 20—25° Bé eingedampft und dann mit Graphit, China Clay und [illegible] gemischt = Isoliermasse.
Louis Fritz Albert Meghall in Berlin	D. R.-Patent Nr. 96 176 (5. X. 96.)	Schellack, Harz u. dgl. werden in Alkohol u. dgl. gelöst, der Lösung wasserbeständige Füllkörper, Farbstoffe und Wasser bis zur Abscheidung eines Breis zugesetzt, dieser getrocknet, pulverisiert und in heiße Formen gepreßt wird = Isoliermasse.
Hans Wagner in Saarburg i. Lothr.	D. R.-Patent Nr. 103 733 (13. I. 98.)	Von flüssigen Ölen freie dielektrische Massen werden mit Alkali verseift u. durch Zusatz von Bleimanganoxyd einer Oxydation unterworfen = Isoliermittel.
Ludwig Grote in London	D. R.-Patent Nr. 108 194 (19. VIII. 98.), Nr. 111 172 (11. X. 98.), belg. Patent Nr. 26 171/1898	Pappe, Papier oder Gewebe aus Asbest werden mit einer Wasserglaslösung imprägniert und mit weiteren Schichten mittels einer Kautschuk(Wasserglas)masse vereinigt, mittels eines Wickelapparates gewickelt und der entstehende Kasten mit heißem Harz, Wachs oder Paraffin imprägniert = isolierfähige Kasten.
L. Haakethal in Hannover	D. R.-Patent Nr. 112 520 (26. V. 98.)	Faserige Gespinste oder papierartige Stoffe werden mit Massen aus Leinöl und Mennige getränkt = Isoliermaterial.
Willibald Gallnak in Rünenberg (Böhmen)	D. R.-Patent Nr. 114 798, amerik. Patent Nr. 662 935, österr. Patent Nr. 4463	Mischen einer aus Stärke, Dextrin und Kolophonium, Ardesit, Kaolin, [illegible] und Kalk erhaltenen Masse mit Faserstoffen = Hartgummiersatz.
Van Berk & Co. G. m. b. H. in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 125 699 (8. XII. 1900)	Das Lösungsmittel für den zu bindenden pulverartigen Füllstoff wird diesem Stoff oder einem seiner Bestandteile einverleibt = Isoliermasse.
Paul Tune in Berlin	D. R.-Patent Nr. 122 100 (7. IV. 01.)	Sägespäne werden mit Blut getränkt und dieser Mischung aus [illegible] bestehende Zementpulver zugemischt, bis das Ganze eine trockene Masse bildet, die vermahlen und unter Zusatz von trockengeriebenem Gummi bei [illegible] in Heißformen zu Platten oder Fassonstücken gepreßt wird = Isoliermasse.
Max C. Ehlester in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 124 872 (3. VIII. 1900)	Schwefelhaltiger Kautschuk u. reiner Kautschuk werden für sich auf dem Kalander zu je einem Blatt gewalzt und beide Blätter durch warme Walzen geschickt = Isoliermittel.
P. H. Bowden in London	D. R.-Patent Nr. 136 673 (2. VIII. 01.)	Die bei 200—300° C überdestillierenden Teile des Steinkohlenteerpechs werden mit bestimmten Harzen (Burgunderpech, Bastardkopal oder Asphalt) erhitzt und dem zu erhaltenden Produkt wird, um es im erforderlichen Grade biegsam zu machen, ein nicht trocknendes Öl und ein pulveriges nicht leitendes Mineral (Speckstein) zugesetzt = Gegen Elektrizität isolierendes, wasserdichtes Produkt.
Clemens Dörr & Comp. in Frankfurt a. M.	D. R.-Patent Nr. 137 561 (22. XII. 99.)	Dem erhitzten dünnflüssigen Teer werden Füllstoffe zugesetzt und dann auf 150—200° eingedickt = Isoliermasse.
Felix Claasen in Meerane i. S.	D. R.-Patent Nr. 144 017 (28. I. 99.)	Steinkohlenteeröl wird mit Leinölfirnis, Terpentin, Paraffin, Wasserglas u. dgl. gemischt = Isoliermasse.
J. G. Gaube, J. E. H. Walter Nachf. in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 144 162	Asbest od. Glimmer wird fein gemahlen, mit Tonerdesulfat und Agar-Agarlösung vermischt = Isoliermasse.
V. Karavodine in Paris	D. R.-Patent Nr. 160 238 (25. IX. 01.)	Trocknende Öle oder Harze oder Asphalt werden mit Schwefel auf etwa 200—300° C erhitzt, nachdem organische Füllstoffe (fein verteilter Anthrazit, Bimsstein oder Sand) zugerührt sind, und die Masse wird schließlich auf 400° C erhitzt und in geölte Formen gebracht. Eventuell läßt man das erhaltene Produkt vor der Formgebung erkalten, pulverisiert die erstarrte Masse und bringt das Pulver unter Druck in erhitzte Formen = Isoliermasse.
Schweiz. Xylolith-(Steinholz-)Fabrik Gebr. Karrer vorm. Höller & Karrer in Mörikon u. Dr. Johann Stillwiller in Goldach	D. R.-Patent Nr. 160 383 (24. VII. 03.), schweiz. Patent Nr. 26 158, brit. Patent Nr. 28 434/1904	Pflanzenfasern werden mit Magnesiumoxyd gepreßt = Isoliermaterial.
„Pyrolith" Elektrische Isolierkörper-Fabrik Akt.-Ges. in Ofen-Pest	D. R.-Patent Nr. 161 434 (24. I. 05.), brit. Patent Nr. 11 083/1902, franz. Patent Nr. 321 576	Bei 37—50° flüssiges Bitumen wird mit fein gemahlenem und erhitztem Isolierstoff (Glas, Kalk, Magnesit, Quarz u. dgl.) unter Luftabschluß gemischt und erhitzt, bis ein trockenes mehlförmiges Pulver entsteht, das sich unter hohem Druck in Pressen formen läßt = Isolationskörper.
Bosse & Walldier in Hannover	D. R.-Patent Nr. 164 227 (16. II. 05.), schweiz. Patent Nr. 33 281, amerik. Patent Nr. 805 435	Hanfseideabfall wird mit Soda entfettet und mit einer Kieselsäure, Schwefelsäure und Natriumnitrat enthaltenden Lösung getränkt, gespült, getrocknet = Isolierbänder.
Chemisch-technische Fabrik Dr. Alb. Brand & Co. G. m. b. H. in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 164 370 (25. IV. 03.)	In Mauerwerk werden Lösungen von Asphalt, Paraffin, Kautschuk, Guttapercha, Leinöl u. dgl. eingeführt = Erhöhung d. Isolierfähigkeit des Mauerwerks.
Robert Müller in München	D. R.-Patent Nr. 167 116 (12. I. 04.), brit. Patent Nr. 16 989/1904, österr. Patent Nr. 30 350, schweiz. Patent Nr. 31 240	Asbest wird mit oder ohne Füllstoffe mit einer Lösung von Pech getränkt, gepreßt und getrocknet = Isoliermasse.
Société Anonyme Mailloz & Co. in Vallorbe (Schweiz)	D. R.-Patent Nr. 177 471 (23. X. 04.), schweiz. Patent Nr. 30 211, brit. Patent Nr. 19 920/1904	Ardesit u. [illegible] werden mit Kohlenwasserstoff und Schwefel und eventuell mit Pech und Paragummi imprägniert.
Paul Horn in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 180 000 (28. 9. 06.)	Gepulvertes Magnesiumsilikat wird mit Harz- oder Gummilackbestandteilen zusammengeschmolzen und auf 200—300° C erhitzt = Hartgummiersatz.

(Fortsetzung folgt.)

Neue Nutzungsgebiete für Talkum.

Aus dem Oeffentl. chem.-techn. Untersuchungs- und Versuchslaboratorium von Dr. O. Makowka, Berlin-Wilmersdorf, mitgeteilt von Dr. Th. Kleszytän Neumann.

Bis vor zirka Jahresfrist war die Literatur über Talkum eine sehr spärliche. Sie beschränkte sich im wesentlichen auf die weltbekannten mineralogischen und geologischen Daten, die durch einige Sätze über das leichte Gewicht und die Fettigkeit des Minerals allenfalls ergänzt wurden. Dank dem energischen Eingreifen des „Verbandes der Talkuminteressenten in Oesterreich-Ungarn“ hat sich eine Wandlung auch auf diesem Gebiete vollzogen, ... liegen bereits zahlreiche und umfangreiche Ausarbeitungen über Versuche und neue Vorschriften über Verwendungsmöglichkeiten des Talkums in einer ganzen Reihe von Industrien vor. Die nachstehende Zusammenfassung derselben sowie eigener Beobachtungen usw. auf diesem Gebiete dürften auch für weitere Fachkreise nicht ohne Interesse sein.

Ob die Anwendung des Talkums tatsächlich bereits auf ein Jahrtausend zurückdatiert werden muß, welchem Gewerbe das Mineral mit seinen eigentümlichen Eigenschaften zuerst dienstbar gemacht wurde, soll hier nicht näher untersucht werden. Bekannt war das fettige Mineral jedenfalls seit undenklichen Zeiten für primitive Schnitzereien, in späteren Zeiten, ferner bis herab auf unsere Tage seiner ablösbaren Eigenschaften halber als Schneiderkreide (Schneiderkreide) dem ehrsamen Schneidergewerbe, als Einstaubpulver den Handschuhmachern, zum Abpudern usw. den Lederfabrikanten, den Baumwollspinnereien und Webereien, den Bleichereien, Wäschereien und Metallarbeitern. Zu diesen bekannten Anwendungsgebieten gesellen sich nun eine ganze Reihe neuer, für welche die vielgestaltige Brauchbarkeit des Materials einwandfrei bewiesen ist. Das feine Korn des Talkums, der Wegfall lästiger Staubbildung, infolgedessen die Möglichkeit der Herstellung allerfeinsten Pulvers, die bekannte Geschmeidigkeit und Fettigkeit, die Widerstandsfähigkeit gegenüber selbst hohen Temperaturen, die Unempfindlichkeit gegen zahlreiche Chemikalien, die leichte Mischbarkeit mit anderen Stoffen, die durch Zusätze bequem und wesentlich erhöhte Plastizität waren dabei ausschlaggebend.

Bei der kurz erwähnten Fabrikation und Weiterverarbeitung von Handschuhleder, Riemen-, Sattler- und Vacheleder, auch genarbten Ledern, wie sie für Polstermöbel z. B. verbraucht werden, wird Talkum zum Strecken der Seifenschmieren, Ausschmieren, des Alauns usw. benutzt; oder er dient zur Absorption der dem Leder bezw. Häuten noch anhaftenden Fette, das heißt beim Anwalken des Leders. Es verleiht den so behandelten Ledern eine glatte Oberfläche, einen weichen und trockenen Griff, heilt bei einigen Ledersorten die Fleischseite in wünschenswerter Weise auf und läßt infolge seiner feinen Verteilung und Anschmiegungsfähigkeit die behandelnden Agentien in die geeignetste Poren eindringen und nachhaltig einwirken (Alaun, Weizenkleber usw.). Es dient ferner zum Abpudern glatter und genarbter Leder und Lederwaren zum Einstäuben von Schuhen, Handschuhen, Treibriemen usw.

Die Absorptionsfähigkeit des Talkums für Fette verschafft ihm eine ausschlaggebende Rolle bei der Fabrikation aller Lederpräservative, die in fester, halbflüssiger und Pastenform in den Handel kommen. Es wird nämlich als ein Hauptbestandteil bei der Herstellung der Schuhwichse, Schuhcreme, Schuhreinigungs- und Anstrichmassen (in halbflüssiger, Pastenform, Steinform) für gefärbte und weiße Schuhwaren, der Riemenadhäsionen usw. gebraucht sowie aller solcher Kompositionen aus Farbstoffen, Harzen, Fetten usw., bei denen eine Anlockerung der Massen, das heißt Vermehrung der Quantität und Oberfläche gewünscht wird, ohne daß die zur Anwendung gelangenden Füllmittel die anderen Ingredienzien in irgend welcher Weise störend beeinflussen. Es läßt sich das Talkum daher mit gleichem Erfolge zum Strecken von Fettmassen ganz im allgemeinen benutzen, gleichgültig welchem Endzweck diese Fettmassen dienen sollen oder welchen Reinheitsgrad diese Fettmassen besitzen. Es wird daher mit Erfolg zum Strecken der Pomaden bei der Enfleurage namentlich empfindlicher Riechstoffe wie Tuberose, Jasmin usw. benutzt. Allein oder in Mischung mit fein gemahlenem, kalzinierten Kieselguhr, Weizenmehl, Reispuder oder dgl. läßt es sich zur Absorption von Essenzen in der Parfümerie gebrauchen. Als verbilligender Zusatz kann es genau wie Kieselgur oder Zinkweiß ohne Schaden bei der Fabrikation gewöhnlicher Pomaden, Schminken, Fettschminken, Pudern, Mittel zur Nagel- und Fußpflege, Kinderstreupulvern usw. verwandt werden. Es ist selbstverständlich, daß man zu diesen Zwecken nur die allerfeinsten und absolut weißen Talkumpulver benutzt, die auf dem Markt unter dem Namen „Italientalkum“ bekannt sind. Nach dem Gesagten ist es begreiflich, daß ebenso großes Interesse seitens der Fett- und Oelindustrie der Verwendung von dunklem Talkum (erhältlich bis rotbraun und hellspinatgrün bis dunkelmalachitgrün) für die Fabrikation von Bohnermassen, Seilglätten, verschiedener Wagenfette, Stopfbüchsenpackungen, Exzenterschmieren, Kammradschmieren, Dichtungsschmieren, Kolbenstangenfetten, Zahnradglätten, Stopfbüchsenfetten, Glattschmieren für hölzerne Maschinenteile, wie Drechslermaschinen, Webereimaschinen, Seile, Seiltrommeln usw. entgegengebracht wird. Die Anwendung des Talkums empfiehlt sich in allen diesen Fällen, weil außer der Absorptionsfähigkeit für Fette und der leichten Mischbarkeit die mit der Beimischung erzielte Quantitätsvermehrung keineswegs die ausschlaggebenden Eigenschaften des Fertigfabrikats nachteilig beeinflußt. Die Fettigkeit des Talkums erhöht die Schmierkraft der damit hergestellten Wagenfette, Schmieren usw. und befördert bei den damit fabrizierten Bohnermassen, Wichsen usw. die Schnellbildung einer glatten, glänzenden, niemals klebenden und wasserunempfindlichen Oberfläche.

Als unveränderliches Magnesiumsilikat dient es in der Fabrikation von Nähr-, Arznei- usw. Tabletten als Bindemittel. Hin und wieder läßt es sich als Konservierungsmittel leicht zersetzlicher Präparate, außerdem als Fußschweißmittel mit Borax usw. der pharmazeutischen und chemischen Industrie dienstbar machen. Endlich wird seine, wenn auch dem Kieselgur weit unterlegene absorbierende Eigenschaft in vielen Fällen nutzbringend zu verwerten sein. Erwähnt sei hier nur seine Brauchbarkeit zur Herstellung (Absorption) künstlicher Düngemittel für die Wein-, Obst- und Zimmerpflanzenkultur, zur Fabrikation von Desinfektionsmitteln und Desinfektionsstreupulvern für Klosetts, Rinnsteine, Pissoirs, Abzugskanäle usw. wie auch bei der Bereitung von Streupulvern zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und Pflanzenkrankheiten. Man denke nur an die Bekämpfung der in manchen Gegenden massenhaft auftretenden Nacktschnecken, die Bekämpfung der San José-Schildlaus, die Bekämpfung der Weinschädlinge

mittels des in Frankreich vielfach angewandten „Fosta“ (Kupfervitriolkalksteinmehl). Es empfiehlt sich die Absorption von Brom in allen solchen Fällen, bei denen es sich um eine langsame Bromierung des Ausgangsmateriales, das heißt um möglichst gleichmäßige, dabei leichte Verteilung des Reagens und durch die Reaktionsmasse bei größtmöglichster Oberflächenhandlung, ferner zur Absorption von Karbol- und Schwefelsäure in bestimmten Fällen.

Werden Harze, Asphalte und Pech mit dickem Oel und den geeigneten Trockenmitteln en Mischungen unter Talkum mit Gips oder Kaolin angemacht und auf Filzplatten, zwischen Filzlagen oder Schichten von Pappen und Papieren breitförmig aufgetragen bezw. aufgewalzt, so resultieren vorzügliche Isolierfilze, Isolierpappen und Isolierpapiere, die bei großer Biegsamkeit, Dauerhaftigkeit und gutem Isolationsvermögen ein geringes Gewicht besitzen. Freilich müssen an den genannten Bestandteilen in manchen Fällen passende Verdünnungs- und Lösemittel zugesetzt werden. Aehnliche Kompositionen sind in letzter Zeit auch amerikanischen Mitteilungen zur Herstellung künstlicher Strohhüte schon erfolgreich benutzt worden; dagegen haben die mit solchen Kompositionen vorgenommenen Versuche zur Herstellung von Hüten ähnlich den Strohhüten bezw. steifen runden Filzhüten (Bowler Hats) keine Resultate gezeitigt; der Mißerfolg dürfte in der geringen Dehnbarkeit des Papieres zu suchen sein, die es nicht gestattet, die Kopfwölbung ohne einen Stück ohne Risse oder Faltenbildung herauszupressen.

Geringe Abänderungen der ebengenannten Rohmaterialien, dabei ein gleichzeitiger Zusatz von Leinöl, Rüböl oder dgl. mit den nötigen Trockenmitteln — einem dieser Bleiglätte, Zinkweiß usw. mit oder ohne Zusatz von Talkum oder wenn es auch die modernen Mengenbestände Linoxyn und Resinate — führen zur Fabrikation des Linoleums, und, bei einer Zusammensetzung aus Rohinschellack, Manilakopal, Kolophonium, venet. Terpentin und Rüböl, zur Fabrikation des Linoleumcementes. Bei beiden Massen läßt sich Talkum zum mindesten den Sikkativen als Füllmittel zumischen. Im ersten Falle wird man in einigen Fällen gut geglühten Alabastergips und Schlämmkreide zweckmäßig hinzufügen. Als Füllmittel bei der Fabrikation des Kölner Leim finden wie das Talkum im Gemisch mit oder auch an Stelle von Knochenasche, Blanc fixe, Zinkweiß, Lithopone usw. als brauchbaren und billigen Ersatz.

Außer dem genugsam bekannten Verbrauch des Talkum bei der Fabrikation der Pastellstifte, Pastellfarben und feinen Chromfarben — bei denen das Mineral als Farbstoffträger der fein gemahlenen Erdfarben statt des bisher vielfach verwendeten Kreide, des Gipses, des Blanc fixe usw. dient — kann es mal Grund neuerer Verfahren und zahlreicher Versuche der Oelmalerei ganz im allgemeinen in gleicher Eigenschaft dienen. Für Schiffsanstrichfarben, für Schutzanstriche umfangreicher Eisenkonstruktionen (Eisenbrücken, Eisenviadukte) und ähnliche Anstrichflächen können starke Talkumbeimengungen zu den Grundfarben nicht genug empfohlen werden. Derart hergestellte Farben verbinden mit Lichtechtheit, die jedoch nur für die letzteren Oelmalerei wichtig und entscheidend wäre, intensives Eindringen und Anhaften der aufgetragenen Farbenteilchen auch auf den rauhesten Oberflächen, besitzen große Deckkraft und Elastizität und ermangeln daher des lästigen Rissigwerdens und Abplatzens, das sonst bei derartigen Anstrichen oft unliebsam bemerkt wird. Sie schützen mit anderen Worten die bedeckten Flächen nachhaltiger und besser gegen die Einwirkung der Atmosphärilien, des Seewassers und schließlich auch der so schädlichen Humussäuren bei Torf- und Moosböden. Wenngleich wesentlich andere

Eigenschaften als die bisher genannten den Gebrauch des Talkum bei der Fabrikation der Sollst Ultramarin, Ultramarin nach neuen Kombinationsverfahren, der Umbra, des Smalte, Zaffer, Stimmblau, Eschel und Streublaumehl, das Azur- und Königsblau mit ihren zahllosen Varianten empfehlen, seien diese Produkte und ihre Fabrikation als Anwendungsgebiet des Talkums doch hier unter den Farben und Farbstellen erwähnt. Anteilgen der Talkum enthaltenden Massen mit Borax, Zucker, den betreffenden Schwermetallen und Silikaten, mit event. Zusatz von Harzen oder harzähnlichen Produkten und entfuselten Phenolen usw. liefern in jedem Falle gute Resultate der genannten Gattungen. Anzuerkennen Grundsatz sei in diesem Zusammenhange noch die Benutzung des Talkums bei der Anilinfabrikation als Neuland für die Talkumverwertung genannt.

Seit langer Zeit wird Talkum in der Glasindustrie als Trübungsmittel zur Erzeugung bereifähnlicher Wolkenbildungen usw., als Entlackungsmittel für Alabasterglas, Trübglas, Perlglas und in neuerer Zeit auch für Zylinder und Buntgläser verwandt. Erwähnenswert wäre noch die Benutzung des Talkum als Glättematerial und zum Einstauben der Formen und Modellplatten bei der Flaschenglasfabrikation. Die zahlreichen, auch in der Praxis von namhaften Glastechnikern vorgenommenen Versuche lassen weiter günstige Resultate auf diesem und verwandten Gebieten erwarten. Unschwer lassen sich diesem Kapitel die Gebrauchsmöglichkeiten für Talkum bei der Porzellanglockenfabrikation, der weichen Muffelfarben, Pinkglasurenfabrikation, der Herstellung von Tonlinpinzellanen, Herkunscher Purpurporzellane, der Lüster- und Craqueléporzellane anfügen. Sind außer den Porzellanglocken, Glasflüssen und Glasuren die durch Mischung mit Talkum resultierenden Erdfarben als Anwendungsgebiet des Talkum genannt worden, so ergeben sich als weitere Nutzgebiete folgerichtig die Emaillkitte, die eigentlichen Emaillen, wenn auch in beschränkterem Maße, die Fabrikation der Muffelemaillfarben usw.

Die Emaillkitte (Emailkittpulver), wie sie neuerdings zur Reparatur durchgebrannter und durchlöcherter Emailgeschirre, Emaillbadewannen, Blech, Steingutwaren usw. in den Handel kommen, können ebenso zu den sogenannten plastischen Massen gezählt werden wie die Metallkitte, die Glaskitte, die Kitte für Horn, Knochen, Schildpatt, Meerschaum, Bernstein, Steingut, Porzellan, Perlmutter, die Speckstekitte und Treibkitte zum Ausbessern von Gußbrüchen usw. Bei allen diesen Kitten leistet das Talkum als Füllmittel von großer Plastizität und Homogenität vorzügliche Dienste. Das Gebiet der Modelliermassen nach Art der vielgenannten Plastilinen, das heißt von Massen, die möglichst glänzende, formbare, formhaltende, nicht fettende und nicht leuchtende Kompositionen bilden, keinen Wachsglanz zeigen und beliebig gefärbt werden können, hat im geschmeidigen Talkum ein Rohprodukt, das auch allmählich die sonst dazu gebrauchten Mineralien wie Kreide, Blanc fixe, Zinkweiß usw. zugeteilt.

Durch geeignete Mischungen von gepulvertem Talkum, gleichgültig welcher Farbe, mit gut geschlämmtem Kaolin unter Zusatz von Wasserglas, Borax, Schlämmkreide, Kieselkreide event. auch Zusatz von Zinnasche, Bimsstein, Polierrot usw. usw. und Anteigen mit alaunisiertem Leimwasser mit oder ohne Zusatz von Kasein und darauffolgendem Kühnen je verschiedene Feinheitsgrade, in manchen Fällen auch unter vorsichtigem Brennen der Mischungen, lassen sich Schleif- und Poliermittel für Bimsstein, Elfenbein, Bernstein, Meerschaum, Knochen, Marmor, Alabaster usw. fertigen. Geringe Abänderungen der Zusätze führen zur Fabrikation des künstlichen Meerschaums unter Benutzung des Talkums als Grundsubstanz, doch werden dann Zusätze von Kartoffelfaser,

Kartoffelstärke und Weizenmehl nach vorheriger Behandlung mit Säuren, Laugen bzw. Phosphaten zweckmäßig außerdem erfolgen. An sich ist Talkum bereits seit einiger Zeit vielfach verwendetes Poliermittel für Hülsenfrüchte (ungeschälte Schalerbsen, Linsen usw.), für Reis, für Kaffeebohnen und in einzelnen Fällen auch für die jetzt eine immer größere Rolle spielende Sojabohne. Als Metallpoliermittel dürfte es sich nur in wenigen Fällen eignen. Die bisherigen Versuche zu galvanischen Metallüberzügen (Galvanoplastik) lassen dieses Betätigungsfeld allerdings zu.

Für die Fabrikation von Anreibemassen bei der elektrolytischen Metallabscheidung, für die Herstellung der in neuerer Zeit wichtig gewordenen Kontaktsubstanzen zu katalytischen Reaktionen, die in nächster Zeit noch eine ganz bedeutend gesteigerte Aufnahme finden dürften, bietet das Talkum ganz außerordentliche Vorzüge. Auch hierfür stehen eigene Versuche und Erfahrungen in besonderem Maße zu Gebote. Sie erstrecken sich auf alle bisher für derartige Zwecke verwendeten Metalle und kolloidale Metallösungen. Höchste Reaktionsmöglichkeit neben außerordentlicher Vergrößerung der Oberflächen und damit zusammenhängend geringster Metallverbrauch ermöglichen es auf diese Weise, selbst Metalle in größerem Maßstabe heranzuziehen, welche andernfalls infolge ihrer Kostspieligkeit eigentlich nur auf Interesse für ihre Anwendung im Laboratorium rechnen können.

Für die Bauindustrie sei als erstes umfangreiches Gebiet zur Verwendung des Talkums die Fabrikation poröser, leichter Kunststeine und Steinimitationen nach Art der Schwemmsteine, Dübelsteine usw. genannt. Unter den zahlreichen Ausführungsmöglichkeiten haben zwei Arten der Methodik vorzügliche Resultate. Einmal die Herstellung leichter poröser Sand- und Zementsteine nach Art der Schwemmsteine unter Benutzung von Talk, Tuff und Bimssteinpulver und darauffolgender Härtung mit hochgespanntem Wasserdampf, sodann die Fabrikation feuerfester, nichtbröckelnder, nichtplatzender Schwemmsteine und Steinimitationen, die sich in dünnen Schichten auch zu Auskleidungen und Ueberzügen für andere Materialien, z. B. Holz eignen. Im wesentlichen wird man bei diesen Steinen sich auf Mischungen von Kieselgur, Talk, Kaolin, Wasserglas, Kalkhydrat und Gips mit Zusätzen von [illegible] Leim, Teerprodukten, teilweise oxydierten Oelen und Kaseinen beschränken. Das anzuschließende Härtungsverfahren hängt so sehr von den zu wählenden Materialien ab, daß eine Angabe hier im allgemeinen nur irreführend sein müßte. Es ist nach dem Gesagten selbstverständlich, daß Steinholz, Korkfußböden, gewöhnliche Estrichfußböden, Kunstmarmor, Asbestfußböden, Wandbekleidungen aller Art, Zementdachplatten, Linoleum als Füllmittel das Talkum sehr wohl und teilweise mit ganz außerordentlichem Erfolge aufnehmen können. Man wird das Material stets da als Rohstoff wählen, wo ein hochgradiges Magnesiumsilikat sich ausgezeichnet [illegible] Homogenität, Elastizität und Feuersicherheit wünschenswert erscheint. Daß alle diese eben genannten Produkte mit Graphit und den betreffenden Erdfarben jede gewünschte Färbung und in jeder Schattierung dauernd annehmen, bedarf wohl kaum besonderer Erwähnung. Da in der Bauindustrie außer Steinen, Mörteln, Eisen auch das Holz eine große Rolle spielt, sei hier der Vollständigkeit halber erwähnt, daß auch bei der Bearbeitung des Holzes (die Herstellung von feuerfesten Anstrichen und Auskleidungen von Holz mit Hilfe des Talkums ist bereits erwähnt worden) das Talkum eine wenn auch nicht sehr bedeutende Rolle spielt. Für Bauhölzer kommt es allerdings gar nicht in Frage, doch benutzt man bekanntlich zum Abschleifen und Nachpolieren von Holzschnitzereien seit langem das Talkum.

In der Textilindustrie hat sich das Talkum seit langem einen Platz als gern gebrauchter Bestandteil der Schlichtmittel und Appreturen erobert. Es sei hier an das Schlichten der Baumwollkettengarne erinnert, bei dem Talkum eine Rolle spielt. Es hat sich immer in vielen Fällen vorzüglich bewährt als Zusatz zur Bleichflotte bei der Fabrikation von Futterstoffen und in der Bleicherei von Baumwoll- und Reinleinenstoffen. Seine Verwendung neben Kaolin bei der Kattun (Kaliko-) Druckerei dürfte ebenfalls nicht nur auf die englischen Fabriken beschränkt sein. Zum Schlichten von Ketten dürfte es wohl mehr noch als bisher in Zukunft herangezogen werden, weil die mit ihm geschlichteten Ketten sich ganz besonders widerstandsfähig zeigten gegen die beim Schlichten häufig und oft stellenweise auftretenden Reibungen im Geschirr und Ried. Die wohl älteren Versuche, Talkum allein in Verbindung mit Oelen, Harzen, Glyzerin, Wachs usw. ohne Hinzufügung eines Mehls oder Klebers für die Schlichte, namentlich aber für die Appretur heranzuziehen, scheinen jetzt allgemein verlassen zu sein. Man wird diesen Bestrebungen ebenso wie in der [illegible] aus naheliegenden Gründen kaum günstig gegenüberstehen können. Dagegen leistet es in Verbindung mit Chinaclay, Weizenmehl, Kartoffelmehl, Reismehl, Dextrinen, Fetten, Oelen, Wachsen, Seifen usw. vorzügliche Dienste. Die Zusammensetzung der einzelnen Appreturen und Schlichtmittel kann hier nicht erörtert werden. Sie ist in vielen Fällen Fabrikgeheimnis der einzelnen Fabrikanten, in anderen Fällen richtet sie sich so sehr nach den Sonderwünschen der einzelnen Betriebe, daß eine Verallgemeinerung nicht am Platze wäre. Es ist selbstverständlich, daß diese Mittel eine andere Zusammensetzung haben müssen, sobald sie bei Leinengeweben zur Anwendung kommen (auch da sind erhebliche Abweichungen für die verschiedenen Gewebarten zu konstatieren), als wenn sie bei Kammgarnen, Baumwollstoffen oder Jute Dienste leisten sollen.

Für die Papierindustrie ist die Einführung des Talkums zum Füllen der Poren und Glätten der Oberflächen namentlich bei den Holzschliffpapieren von sehr großer Bedeutung geworden. Auf diesem Gebiete hat es sich allen anderen mineralischen Füllstoffen dank seiner Weichheit und Griffigkeit, seiner großen Deckkraft, seiner reinen Weiße und Reinheit in der Zusammensetzung weit überlegen gezeigt. Es begünstigt die Verfilzung der vegetabilischen Faser in so hohem Maße, da es sich infolge seiner Feinheit so innig an die letzte Einzelfaser anschmiegt, daß die für Schrift und Zeichnungen nachteilige Transparenz beseitigt wird und die für Farbendrucke verhängnisvolle Dehnungseigenschaft des Papiers fast vollkommen reduziert wird. Die gänzliche Abwesenheit von Verunreinigungen durch Sand, Eisen, Schwefel und Kalk machen das Talkum dem Papiertechniker somit wertvoll, da er Faltenbildungen (Einzylindermaschinen), Durchlöcherungen, Strecken der Papierfläche, damit Ungenauigkeiten beim Druck (Lithographie und Kartendruck), endlich Beschädigung der empfindlicheren Maschinenteile durch derartige Verunreinigungen nicht zu befürchten hat.

Zum Schluß seien einige Anwendungsgebiete des Talkums kurz gestreift, die immerhin Beachtung verdienen, wenngleich der Verbrauch innerhalb derselben wesentlich geringer zur Zeit ist (zum Teil handelt es sich vorläufig nur um erfolgreiche Versuche) als auf den bisher angeführten Gebieten. So kann Talkum bei der Raffination der Zucker und Syrupe im sogenannten Elutionsverfahren dem zur Melasse zuzusetzenden Kalk zur Auflockerung des Kalziumsaccharats dienen. Eine derartige Beimengung wird bei dem Waschen der Saccharate und dem sich sonst leicht schwierig gestaltenden

Trocknen derselben angenehm empfunden. Wie Versuche ergaben, kann es zur Herstellung von Wasserfiltern ähnlich den bekannten Berkefeld-Filtern mit Nutzen herangezogen werden. Ob allerdings künftig Schnellfilter von Trinkwasser durch Filter aus Talkum mit Kaliumpermanganat wirklich erreicht werden, erscheint zunächst etwas zweifelhaft, solange nicht umfangreiches Beobachtungs- und Beweismaterial dafür vorliegt. In der Gummi-Industrie, wo es bereits bei der Vulkanisation eine Rolle spielt, dient es als Füllmittel bei zahlreichen Gummiwaren (Kabel, Radiergummi, Matten, Schläuche usw.) und wird neuerdings zur Verpackung der besten Sorten von Rohkautschuk empfohlen, um sie dergestalt vor der Weiteroxydation durch die Luft vor ihrer Verarbeitung zu schützen. Es erscheint recht fraglich, ob die Plantagenbesitzer den nicht recht umständlichen Transport des Verpackungsmittels und besonders die infolge der Hinzufügung von Talkum notwendigerweise staubreichere und darum mühsamere Verpackung auf sich nehmen werden, lediglich um kleine Preiserhöhungen, es kann sich nach Lage der Dinge im besten Falle um ganz geringfügige Unterschiede handeln, durch eine derartige Mühewaltung zu erzielen. Dagegen kann die Verpackung von frischen Eiern und Obst mit Talkum auf vielleicht größere Aufnahme rechnen. Sie würde bei der Verpackung von Weintrauben und auch Südfrüchten statt derindurchlässigen Korkspäne oft ausgezeichnete Dienste leisten. Ebenso wäre die Verpackung metallischen Kaliums und Natriums an Stelle der bisherigen Methode mit Talkum, das mit einem passenden Öl leicht durchfeuchtet würde, zu empfehlen.

Bücher-Besprechungen

Chemische Technologie der Gespinstfasern. Ihre Geschichte, Gewinnung, Verarbeitung und Veredlung von Geh. Rat Prof. Dr. **Otto N. Witt** und Dr. **Ludwig Lehmann.** Zweiter Band, erste Lieferung. Preis geh. M. 12.— Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig. 1913.

Die vorliegende 12 Druckbogen umfassende Lieferung behandelt u. a. das Bleichen von Wolle und Seide, die Merzerisation der Baumwolle, die verschiedenen Arten der Kunstseide, das Färben der Gespinstfasern, Technik und Apparate. Das Heft enthält zahlreiche eingedruckte Abbildungen. — Otto N. Witt hat bekanntlich eine Druckschrift über die Kunstseiden veröffentlicht, der diesbezügliche Teil des vorliegenden Lieferung (ca. 28 Seiten) gibt eine gedrängte Übersicht des Gebietes. Für die Vlies-Fabrikation wird übrigens auch das Kapitel über Merzerisation manch Interessantes bringen. —s

Die deutsche Oelmüllerei. Eine Darstellung der volkswirtschaftlichen Bedeutung ihrer technischen Betriebe. Von Dr. **Hermann Klose.** — Verlag von Dr. Werner Klinkhardt in Leipzig. 1913. — Preis geh. M. 4.50, geb. M. 5.50.—

Unter „Oelmüllerei" versteht man den Industriezweig, welcher sich mit der Herstellung von fetten Ölen und Fetten beschäftigt. Im Jahre 1907 gab es in Deutschland 1114 Oelmühlen-Hauptbetriebe und 441 Nebenbetriebe; es waren darin über 10000 Personen tätig, das investierte Kapital betrug etwa 234 Millionen Mark, während jährlich für etwa 360 Millionen Mark Rohmaterialien verarbeitet werden. Vorliegendes, in den bekannten Staatswissenschaftlichen Studien technisch-volkswirtschaftliche Monographien erschienenes Buch soll die gegenseitige Beeinflussung von Technik und Wirtschaft in der Oelindustrie klarlegen und dürfte unseren Lesern vielfache Anregung bringen.

Besonders hingewiesen sei auf den III. Abschnitt: „Die Ausbildung des maßgebenden Faktors in der Zeit von 1871 bis zur Gegenwart" mit folgenden drei Kapiteln: 1. Die treibenden Kräfte (Technik, Rohmaterialfrage, Preisbildung im Zusammenhang mit den Absatzverhältnissen); 2. die Entwicklung an der Hand der statistischen Aufnahmen und die derzeitige Ausdehnung des Großbetriebes; 3. die soziale Bedeutung der großindustriellen Entwicklung.

Speziell die Linoleum-Fabrikanten, welche ja an der Leinölproduktion ein großes Interesse haben, sollten dem Klose'schen Buch, das zum Schluß auch eine Mitteilung über die Organisation der Vereinigten Norddeutschen Leinölmühlen bringt, die ernsteste Aufmerksamkeit schenken. —s

Eis- und Kühlmaschinen. Katalog der Firma **Schlüter & Gast** G. m. b. H. in Düsseldorf.

Die seit 1898 bestehende, seit 1907 mit der bekannten Maschinenfabrik Schneider & Koenemann, Dortmund, vereinigte Firma Schlüter & Gast G. m. b. H. Düsseldorf befaßt sich seit nahezu 14 Jahren ausschließlich mit der Ausführung von Eis- und Kühlmaschinen-Anlagen und zwar für alle Verwendungszwecke. Der Katalog weist die verschiedenen Größen der Anlagen, angefangen von den kleinsten Nummern an, auf und es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich in der Kundenliste der Firma unter 718 ausgeführten Anlagen nicht weniger als 253 Nachbestellungen (35%) befinden.

Die Anlagen werden nach dem Schwefligsäuresystem ausgeführt und dienen zur Eisfabrikation, zur Raumkühlung nach eigenem neuen Verfahren sowie besonders auch zur Kühlung von Flüssigkeiten unter Anwendung der von der Firma erfundenen Berieselungskühler mit direkter Verdampfung.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

Französisches Patent Nr. 466363. Society Celluloid Company Ltd. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseazetat. Es wird bei dem Verfahren mit Essigsäureanhydrid und Eisessig sowie einem Kondensationsmittel gearbeitet, um die Zellulose in Lösung zu bringen. Bei den bekannten Verfahren war man genötigt, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zu arbeiten, was das Verfahren teuer macht. Da ferner ziemlich viel Reaktionswärme bei dem Verfahren frei wird, können einige Teile der Reaktionsmasse überhitzt und zersetzt werden, während an anderen Stellen die Reaktion unvollständig bleiben kann. Um diesen Übelständen abzuhelfen, benutzt man bei dem vorliegenden Verfahren als Kondensationsmittel ein wasserfreies oder nur geringe Mengen Wasser enthaltendes Kupfersalz, z. B. wasserfreies Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid oder ein Gemisch von Kupferazetat und -nitrat. Benutzt man diese Kondensationsmittel, so kann man das Verfahren in einem Kupfergefäß durchführen oder in einem Gefäß, das mit Kupfer überzogen ist, weil das Kupfersalz das Kupfermetall nicht angreift. Die Reaktionswärme wird dann durch die Wärmeleitung des Kupfers schnell abgeleitet, die Reaktion verläuft gleichmäßiger und die Gefahr der Überhitzung ist nicht vorhanden. Man kann auch die in der Flüssigkeit zur Lösung der Zellulose nötige Menge Essigsäureanhydrid beträchtlich herabsetzen und dadurch die Herstellung des Azetats verbilligen. Das Reaktionsprodukt ist eine klare, wässerige, zähflüssige Flüssigkeit. Um die Bildung einer gelatinösen Masse zu vermeiden, setzt man 80—90%ige Essigsäure zu, das Ganze wird gut gemischt und die so erhaltene klare Lösung wird in Steinzeuggefäße übergeführt. Die Entfernung der Essigsäure geschieht durch Durchleiten eines Chlorstromes, bis das Zelluloseazetat nur noch 40—55% Essigsäure enthält. Zur Beschleunigung der Reaktion kann man auf 60° C. erhitzen. Die Masse wird dann in Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff gegossen, sie kann dann zur Herstellung von sehr biegsamen Films oder von Zelluloid dienen. Die erhaltene Masse ist sehr homogen und nimmt rasch Farbstoffe auf. Es werden z. B. 5 kg wasserfreies Kupfersulfat zu 1200 kg einer Mischung gegeben, die 3 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid und 70 Gewichtsprozent Eisessig enthält. Die Menge der Kupfersalze kann 0,25—0,5% des Essigsäureanhydrid-Eisessiggemisches betragen. In dieser Flüssigkeit löst man 200 kg Zellulose. Man arbeitet in einem mit Kupfer überzogenen Eisengefäß bei 70° C. Ist die Reaktion fertig, so setzt man der sich ergebenden Flüssigkeit 600 kg 80—90%ige Essigsäure zu, gibt sie in Steinzeuggefäße und leitet Chlor durch, bis das Zelluloseazetat in Essigester oder Azeton löslich geworden ist. Ist dies erreicht, so enthält das Azetat etwa 50—55% Essigsäure. Man verfolgt das Fortschreiten der Reaktion an der fallenden Rotation im Polarimeter. Nach Durchleiten von ungefähr 4 kg Chlor gibt man langsam Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff zu und erhält eine flockige Fällung. Verwendet man andere Kupferverbindungen, so müssen diese ebenfalls möglichst frei von Wasser sein. S.

Französisches Patent Nr. 16696 Zusatz zu Nr. 432304. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung neuer Zelluloseazetate und ihrer Umwandlungsprodukte. Nach dem Hauptpatent werden durch Azetylieren von Zellulose mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 10—20% Schwefelsäure vom Gewicht der Zellulose Azetylzellulosen erhalten, die leicht in Alkohol-Chloroform, Alkohol-Tetrachloräthan und außerdem noch in Chloroform oder Tetrachloräthan löslich sind. Nach dem vorliegenden Verfahren sollen neue Zelluloseazetate erhalten werden, die in einer Reihe von Lösungsmitteln löslich sind oder in mehreren der Lösungsmittel zugleich, z. B. in Alkohol-Benzol, Alkohol-Chloroform, Alkohol-Tetrachloräthan, Chloroform allein, Essigester und Alkohol, Benzylalkohol, Benzylalkohol und Alkohol, Kampferalkohol usw. Diese Wirkung wird dadurch erreicht, daß man eine gereinigte Zellulose verwendet, deren Molekül vorher gelockert ist, z. B. durch Behandlung

der Fall ist. Es wird z. B. die aus 500 Teilen Essigsäureanhydrid, 600 Teilen Eisessig, 5 Teilen Schwefelsäure und 200 Teilen Baumwolle hergestellte Azetylierungsmasse mit etwa 295 Teilen Essigsäure von 50% und 15 Teilen Natriumazetat versetzt. Das Gemisch wird auf 100—110° C. erhitzt, bis eine Probe sich klar in Azeton löst. S.

Französisches Patent Nr. 418161. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose. Bisher stellt man Nitrozellulose bei durch Behandlung von Zellulose mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure. Es war bisher nicht möglich, die gefährliche Verbrennung der Charge, des Gemisches von Nitrozellulose und Säure, zu vermeiden. Unter ungünstigen Umständen, besonders wenn die Nitrozellulose bereits von dem größten Teil der Säure befreit ist, erfolgt die Verbrennung mit explosionsartiger Heftigkeit. Man hat versucht, den Uebelstand dadurch zu vermeiden, daß man die fertige Charge mit anderen Säuren wusch, jedoch ohne Erfolg. Nach der vorliegenden Erfindung vermeidet man die Verbrennung vollständig dadurch, daß man nach beendeter Nitrierung die Nitrozellulose mit gekühlter Säure wäscht, die auf die nitrierte Masse nicht mehr einwirkt. Dies Waschen geschieht zweckmäßig mit Abfallsäure einer vorhergehenden Charge, die man in geeigneter Weise kühlt. Das Nitriergut wird dadurch auf eine Temperatur gebracht, welche eine freiwillige Zersetzung ausschließt. Das Verfahren wird in einem verschließbaren Behälter ausgeführt, der mit einem Einsatz für die zu nitrierende Zellulose und am Boden mit einer Ableitung für die Säure versehen ist. Das Einsatz ist am Boden gelocht; die Pumpe fördert die durch die Zellulose durchgelaufene Säure wieder darauf. Ist die Nitrierung beendet, so hält man die Pumpe an, läßt abtropfen und gibt aus einer anderen Leitung die gekühlte Waschsäure zu. Ist die Nitrozellulose genügend gekühlt, so dekantiert man von der Säure und arbeitet in der üblichen Weise auf. S.

Französisches Patent Nr. 497635. J. E. Brandenberger. Verfahren zum Koagulieren und Regenerieren von Zellulose aus Viskoselösungen. Das Verfahren besteht darin, daß als Koagulierungsmittel Kohlensäure verwendet und die Zellulose durch Wasserdampf regeneriert wird. Die bekannten Verfahren zur Regenerierung der Zellulose bestehen in der Anwendung von Mineralsäuren oder von weichen Ammoniaksalzen. Man arbeitet also in wässrigen Lösungen, was das Verfahren teuer macht, besonders bei der Verwendung von Viskose zum Appretieren von Geweben oder zum Ueberziehen von Stoffen oder Papier. Die Salzlösungen werden da von den zu überziehenden Trägern in großen Mengen aufgenommen und verschwinden beim Waschen. Mit Kohlensäure dagegen arbeitet man in gasförmigem Medium und es wird nur die theoretisch nötige Menge Zellulosexanthat verbraucht. Bereits ein Gas mit 5% Kohlensäure und weniger koaguliert eine Viskoseschicht, gleichgültig, je größer der Gehalt an Kohlensäure ist, desto schneller verläuft die Koagulierung. Praktisch werden Feuergase mit 5—18% Kohlensäure verwendet. Das Arbeitsverfahren gestaltet sich also wie folgt: Handelt es sich um das Spinnen von Fäden oder die Erzeugung von Bändern, so spinnt man in eine Atmosphäre gereinigter Feuergase und dämpft danach das zunächst ausgeschiedene Xanthat. Schließlich wird nach bekannten Verfahren gewaschen. Will man Papier oder Gewebe überziehen, so breitet man über den Träger die Viskose nach einem beliebigen Verfahren aus. Der Träger geht dann durch einen Strom gereinigter Feuergase, dann durch Dampf zur Regenerierung der Zellulose; schließlich wird gewaschen. Natürlich kann man statt der Feuergase jedes Gas verwenden, das genügend Kohlensäure enthält, z. B. natürlich vorkommende Gase, Kalkofengase, Gase aus Gärbottichen usw. S.

Ver. St. Amerik. Patent 1 06 771. H. S. Mork in Boston. Verfahren zur Behandlung von Zelluloseazetaten. Das Verfahren besteht darin, daß aus höheren Zelluloseazetaten, besonders Zellulosetriazetat, in welchem die faserige Struktur der Zellulose erhalten ist, ein Teil der gebundenen Säure abgespalten wird. Diese teilweise Verseifung kann auf verschiedene Weise geschehen, durch Kalium- oder Natriumhydroxyd, Salz- oder Schwefelsäure, auch durch Natriumbikarbonat oder Ammoniak. Die verseifenden Mittel werden in solcher Stärke angewendet, daß die faserige Struktur der Zellulose nicht zerstört wird. Alkalische Mittel sind vorzuziehen, da sie das Zellulosegebilde nicht verändern, was bei der Verwendung von Säuren eintritt. Wird z. B. faseriges Zellulosetriazetat, wie es nach dem Ver. St. Amer. Patent Nr. 884 374 hergestellt ist, mit Ammoniak vom spez. Gew. 0,9 18 Stunden bei 15—20° stehen gelassen, so findet allmählich Verseifung statt. Ihr Ende kann man nicht unterscheiden, je nach den Bedingungen schreitet die Verseifung fort. Unter bestimmten Bedingungen verläuft die Verseifung langsam und kann bei Stufen festgehalten werden, die annähernd dem Mono- oder Diazetat entsprechen. Werden z. B. bei dem oben angegebenen Beispiel das Verseifungsmittel und die bei der Reaktion gebildeten Produkte entfernt, so entspricht der Gehalt des Produktes an Essigsäure dem Diazetat. Das Produkt ist unlöslich in Azeton, Alkohol, Aether, Azetylentetrachlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig, aber löslich in Phenol. Wird das faserige Zellulosetriazetat 2 Stunden lang mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd gekocht, die im Liter 4 g Natriumhydroxyd enthält, so besteht das Produkt praktisch aus Zellulosemonoazetat und ist unlöslich in allen erwähnten Mitteln. Das Verfahren liefert also nicht bestimmt das Diazetat oder das Monoazetat, die Beispiele zeigen nur, daß der Essigsäuregehalt der Verseifungsprodukte etwa einem Di- oder einem Monoazetat entsprechen. Die Resultate können ebenso erreicht werden durch stärkere Lösungen, da man kürzer einwirken läßt, oder die Verseifung kann weiter geführt werden durch stärkere Chemikalien, höhere Hitze, längere Zeit oder durch Rühren. Das Verfahren soll nicht zu einem bestimmten chemischen Produkt führen, sondern es soll eine teilweise Verseifung erzielt werden. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß, auch wenn das Ausgangsmaterial ein sehr geschwächtes und faseriges Triazetat war, die Geschmeidigkeit und Festigkeit durch die teilweise Verseifung merklich steigen. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent Nr. 16591 vom 16. Juli 1912. R. P. da Kingsley Hall und H. A. Dunday. Verbesserungen in der Herstellung eines Roßhaarersatzes. Der Roßhaarersatz wird nach der Erfindung aus pflanzlichen Fasern hergestellt. Palmblätter oder andere ausgewählte Fasern, die als dauernd elastisches Material gelten, werden gereinigt und gewaschen und durch Trocknen in bekannter Weise von aller Feuchtigkeit befreit. Danach werden sie gekrempelt und gekämmt. Um sie zu kräuseln und federnd zu machen, werden sie dann zwischen geheizten Walzen aus Messing oder ähnlichem Metall, die in Umdrehung versetzt und auf geeignete Temperatur erhitzt sind, durchgenommen. Die Fasern erhalten dadurch ein wolliges Aussehen, was der Kräuselung des Roßhaares entspricht. Die eine der geriffelten Walzen ruht in festen Trägern, die andere ist in vertikaler Richtung einstellbar; eine oder beide sind hohl für die Aufnahme eines Heizmittels. Nach dem Durchgehen durch die Walzen wird gekrempelt und gekämmt, von Hand oder mittels einer Kämm- oder Kardiermaschine. Das Material ist dann fertig für Polster oder andere Zwecke. Es wird dann in einem Heißdruckdampfkasten ungefähr 10 Minuten behandelt, dadurch sterilisiert, hygienisch einwandfrei und behält die federnde Elastizität besser bei. Eine Zeichnung der benutzten Vorrichtung ist der Patentschrift beigefügt. S.

Französisches Patent Nr. 458 054. Manufacture Française de Textilose (Nouvelle Emile Claviez). Verfahren, den Xylolin- oder Textilosefäden und den aus ihnen hergestellten Produkten mehr Weichheit und ein helleres Aussehen zu geben. Zellstoffpapier von großer Haltbarkeit, besonders die, die aus Fichten- und Tannenholz hergestellt sind, haben immer dunkle Färbungen. Verwendet man solche Papiere zur Herstellung von Xylolin- oder Textilose und diese dann ins Garne, so zeigen die daraus hergestellten Produkte wie Säcke ein dunkles Aussehen. Die genannten Papiere enthalten immer, wie übrigens alle Papiere, eine gewisse Menge Leim, der die Fäden und Gewebe eine gewisse Steifheit verleiht. In den Textilosefäden und -Geweben ist diese Steifheit noch größer, da während der Fabrikation zur Vereinigung der Papierlage mit den Fasern eine neue Menge Leim angewandt wird. Wird die Appretur in der üblichen Weise ausgenommen, so verhindert der Leim das Ansehen in der Faden und das daraus dargestellten Gewebe. Um den den Fäden und den daraus hergestellten Produkten ein helleres Aussehen zu geben und ihre Weichheit und Fülle zu vergrößern, bringt man sie nach der vorliegenden Erfindung in ein Bad ein, welches nicht nur das in dem Papier enthaltenen Leim auflöst, sondern auch die Fäden oder Gewebe zum Schwellen bringt und sie bleicht. Man stellt das Bad auf 100 l zu behandelndes Produkt aus 2 kg kalzinierter Soda her oder ½ kg Bariumsulfat, ½ kg Marseiller Seife und 200 g kalzinierten Natriumkarbonat. Oder man benutzt 1 kg Chinaclay, ½ kg Marseiller Seife und 200 kg kalziniertes Natriumkarbonat. Je nach ihrer Beschaffenheit behandelt man die Produkte 1—½ Stunde in dem vorteilhaft erhitzten Bade. Sie werden dann gewaschen oder gespült, getrocknet und in noch etwas feuchtem Zustande kalandert, um hart genug getrocknet zu werden. Soll das Gewebe zur Herstellung von Säcken dienen, so kann man es unmittelbar nach dem letzten Trocknen auf die gewünschte Länge zuschneiden. Das Verfahren kann auch kontinuierlich ohne Unterbrechung ausgeführt werden. Außer den oben genannten Mischungen kann man auch andere verwenden, die dem Produkt seine Härte nehmen und ihm ein helleres Aussehen erteilen, ohne die Festigkeit zu beeinträchtigen. Bei hellfarbigen Papieren kann man die Bleichmittel weglassen. S.

Französisches Patent Nr. 458 315. Manufacture Française de Textilose (Nouvelle Emile Claviez). Verfahren und Einrichtung zum Befeuchten zu verspinnender Papierbänder oder fertiger Papiergespinste. Papierbänder, die zu Fäden gedreht sind, haben den Nachteil, daß an heißen Tagen oder in trockenen Räumen, die in ihnen enthaltene und für die Fadenbildung notwendige Feuchtigkeit rasch verdampft, die Papierbänder sind bereits trocken, wenn man sie in Fäden überführen will. Auch der fertige Faden trocknet rasch aus, was die Arbeit schwierig macht. Um nun das Austrocknen des Papierstoffes und des fertigen Fadens zu verhindern, befeuchtet oder tränkt man nach der vorliegenden Erfindung das Blatt, welches zur Herstellung der Bänder dienen soll, oder die Bänder vor der Fadenbildung oder den fertigen Faden mit einer Flüssigkeit, die hygroskopische Salze wie Natriumsulfat, Chlormagnesium oder andere analoge Salze gelöst enthält. Es wurde auch als vorteilhaft erkannt, der Lösung noch etwas Seifenlauge, Soda oder Natronlauge zuzusetzen. Das hygroskopische Salz nimmt nicht nur die Feuchtigkeit aus der Luft auf, es erhält auch dem Faden das Wasser, das ihm während seiner Herstellung

[illegible] worden ist. Man kann das [illegible] Salz auch der Papiermasse während der Herstellung des Papieres zusetzen. Es zeigte sich, daß beim Spinnen des Xylolin- oder Textilosefaden die verschiedenen Papiersorten eine verschiedene Behandlung erfordern und daß die Verschiedenheit dieser Behandlung in erster Linie auf der verschiedenen Härte des Ausgangsmaterials und des verschiedenen Leimung des Papiers beruht, die als ganz gleichmäßig ist selbst bei einer und derselben Lieferung. Es folgt daraus, daß, auch wenn die verschiedenen Papiersorten in gleicher Weise befeuchtet werden, sich doch nicht eine gleichmäßige Durchtränkung ergibt und daß die Fäden dann [illegible] und nicht ihrer ganzen Länge nach gleichmäßig drehen lassen. Es wurde daher gemäß der vorliegenden Erfindung das Papierband noch ein Mal auf der Spindel etwas vor dem Drehen befeuchtet. Die Befeuchtung richtet sich nach der Härte des Papiers. Man kann unter Umständen auch trockenes Papier auf die Spindel bringen und das Befeuchten etwas vor der Drehung vornehmen. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Vorrichtung wird mit der Spindel verbunden; sie gestattet die Zuführung des Wassers durch einen Kanal auf die Papierbänder etwas vor ihrer Drehung. Nach der einen Ausführungsform, die in der Patentschrift dargestellt ist, wird das Wasser durch den hohlen Schaft der Spindel von unten her zugeführt, unter Umständen unter Druck, nach der anderen Ausführungsform tropft das Wasser von oben her in eine Rinne und gelangt an geeigneter Stelle auf die Papierfäden. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 265 923 vom 25. II. 1912. The Rosenz Rubber Company Limited in London. Verfahren zur Herstellung formbarer Massen aus gereinigtem Kautschukabfällen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Kautschukabfällen aller Art. Bei der Durchführung der Erfindung kann sowohl Rohkautschuk als auch vulkanisierter Kautschuk, wie Walchgummi, und so weiter, hauptsächlich in Form von Abfällen zur Anwendung kommen. Das Wesen des vorliegenden Verfahrens besteht im wesentlichen darin, daß man die Kautschukabfälle unter Umrühren auf Temperaturen von annähernd 300° erhitzt, nach dem Abkühlen [illegible] und sodann, weiter auf höhere Temperaturen erhitzt, bis die Masse ihre [illegible] Eigenschaften verloren und die Form [illegible] angenommen hat. Ein weiteres neues Merkmal wird ferner darin erblickt, daß die weiche plastische Masse mit Rohkautschuk und irgendeinem Füllmittel, wie Asbest usw., vermischt und in der üblichen Weise geformt und vulkanisiert wird. Zur Ausübung des Verfahrens wird das Gummimaterial unter Umrühren in einer geeigneten Blase und [illegible] bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher der Gummi schmilzt. Die auf diese Weise erhaltene Material bildet eine [illegible] plastische Masse, die man dann abkühlen läßt und mit Schwefel vermischt. Alsdann kann das Gemenge nach einem der nachstehend angegebenen Verfahren weiter behandelt werden. Wird altes abgenutzter Gummi verwendet, wie z. B. alte Radreifen oder alte vulkanisierte Gummiwaren, so wird diese gleichviel ob er irgendwelche fremden Stoffe, wie z. B. Segeltuch oder Schmutz enthält, bis zu dem erforderlichen Grad zerkleinert, und zwar kann dies durch Zerschneiden oder Zerreißen oder durch Zermahlen geschehen. Die Masse wird dann unter beständigem Umrühren in irgend einer geeigneten Weise auf eine genügend hohe Temperatur gebracht und bei dieser Temperatur gehalten unter ständigem Umrühren, bis der Gummi geschmolzen ist. Als geeignete Temperatur wurde 300° C. gefunden, doch bleibt das Verfahren auf diese Temperatur nicht beschränkt. Das Erhitzen findet zweckmäßigerweise statt, während das Material in einer Mischmaschine umgerührt wird, bis die ganze Masse durchgangen ist. Als Mischmaschine kann z. B. die bekannte Werner Pfleiderer-Maschine verwendet werden. Mit dem abgenutzten Gummi können ans wässerigen oder nach dem Erhitzen des alten Gummis auf den Schmelzpunkt [illegible] Substanzen vermischt werden, die als Füll- oder Verstärkungsmaterial oder zu einem anderen Zweck dienen. Wenn es sich z. B. darum handelt, als [illegible] zu erzielen, kann man Asbest [illegible] oder nach dem Schmelzen Asbest in [illegible] Zustande allein oder in Mischung mit Rohkautschuk oder anderen Substanzen zugesetzt werden. Es wurde gefunden, daß der Zusatz von Neugummi zu dem abgenutzten Gummi für verschiedene Zwecke vorteilhaft ist. Wenn der Altgummi, wie vorher beschrieben, unter Hinzufügen oder Weglassen von Asbest oder irgendeinem anderen Material usw. zur Umwandlung geschmolzen worden ist, so ist das zu gebildete Produkt, besonders wenn es sich um abgenutzten, vulkanisierten Gummi handelt, löslich in Benzol und anderen Lösemitteln für Gummi. K.

D. R.-P. Nr. 265 220 vom 10. I. 1911. Karl Scharff in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auf ein Verfahren zur Herstellung harzartiger, fester oder elastischer Massen unter Verwendung von gemahlenen Naphthalinrückständen (Naphthalinpech) als Ausgangsmaterial, dem je nachdem, ob das Endprodukt harzartige, holzartige, gummiartige oder sonstige Eigenschaften besitzt oder spezifisch leichter oder schwerer sein soll, geeignete Füllstoffe zugesetzt werden. Das gewonnene Naphthalinrückstände ausgewonnene Naphthalinpech, können nach Zusatz von einem kleinen Teil [illegible] Öle erwärmt und gepreßt, erforderlichenfalls auch vulkanisiert werden. Soll das Fertigprodukt eine steinartige Masse bilden, dann wird man als Füllmaterial geeignete mineralische Stoffe verwenden. Will man ein holzartiges Produkt erzeugen, so benutzt man als Füllstoffe Holzmehl, Leder, Kork u. dgl. Abfälle. Gedenkt man eine harzgummiartige Masse darzustellen, so setzt man dem [illegible] Naphthalinpech gemahlenes Harzgummiabfälle, Gerste oder Balata zu. Je nach dem benutzten Füllstoff erhält man dann ein [illegible] Produkt, das sich in der verschiedensten Weise bearbeiten läßt. Soll das Material elektrisches Zwecken dienen, so sind die Naphthalinrückstände [illegible] durch längeres Kochen in Wasser auszulaugen, um wasserlösliche Salze zu entfernen. Die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenen Produkte sind denjenigen nach den bekannten Verfahren gewonnenen weit überlegen, zumindest bezüglich des Preises, denn die Naphthalinrückstände stellen ein wertloses Abfallprodukt des chemischen Großbetriebes dar. Dazu auch [illegible] der [illegible], die [illegible] und [illegible]. Das nach dem neuen Verfahren gewonnene Produkt greift die Werkzeuge nicht an und widersteht hohen Temperaturen, ohne irgendwelche Veränderungen zu zeigen. Es ist nahezu unzerbrechlich und absolut [illegible]. K.

D. R.-P. Nr. 265 054 vom 8. XI. 12. Jenny Gaggen und Dr. Ing. Otto Galgen in Odenthal/Bad [illegible]. Verfahren zur Darstellung [illegible] Massen, insbesondere für die Kugelfüllindustrie, Fichtenharz, Abfallharz oder ähnliche harzartige Produkte werden mit hygroskopischen Stoffen, die keine Säuren sind, wie Kalziumchlorid, wasserfreies Eisensulfat, Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd, Schwefeltrioxyd, Magnesiumchlorid usw. [illegible]. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstschappe. Nachdem die bestehenden Patentstreitigkeiten zwischen dem Erfinder der Kunstschappe, [illegible] Lyon und dem [illegible]-Konsortium beigelegt worden sind, hat sich nunmehr in Paris unter der Firma Société Franco-Suisse des Textiles Cellulosiques eine Gesellschaft zur Ausbeutung dieses Verfahrens gebildet.

Linoleum in der Türkei. Die Einfuhr an Linoleum und Floorcloth (Bodenbelag), die hier sehr stark verwendet wird, beläuft sich im Berichtsjahr auf ca. 7000 £. Die Ware kommt ausschließlich aus England. Für Linoleum stellten sich die Preise je nach der Qualität von 1 sh. bis 1 sh. 5 d; für Floor-Cloth von 16 d bis 2 sd per Quadratyard. Konditionen: cif Smyrna mit 14 Prozent Kasse. Zahlung [illegible] Monate de dato Faktura.

Nyvald, Celm-Produkten G. m. b. H. in Berlin. — Gegenstand des Unternehmens ist die Fabrikation und der Vertrieb von Kautylzellulose und unentflammbaren zelluloidähnlichen Massen. Das Stammkapital beträgt M. 20 000.

Monopolisierung des Verkaufs von Nitrozellulose in Oesterreich. Die Prager Handels- und Gewerbekammer unterbreitete dem österr. Handelsministerium folgende Ausführungen:

Eine Prager Firma, die größte der Landesindustrie, bezieht [illegible] seit längerer Zeit Kollodium aus dem Auslande und die nötige Bewilligung des k. und k. Kriegsministeriums wurde derselben [illegible] gegeben. Auch heuer hat diese Firma um diese Bewilligung angesucht, welche sie zwar auch erhielt, aber mit dem ausdrücklichen Beisatze, daß diese Bewilligung nur deshalb erteilt wird, weil die Ware schon früher bestellt wurde, für die künftigen Fälle werde die Firma auf den Zivilverschleiß des k. und k. Kriegsministeriums aufmerksam gemacht, welcher lautet:

„Das Kriegsministerium als die Verwaltung des Pulvermonopols ermächtigt für den Bezug von Nitrozellulose, welche für Industrie und Heilkunde verwendet wird, als eigenen Monopolfirma der Firma E. Heinze, chemische Fabrik in Aussig übertragen wurde. Die Gattungen, welche wegen geringen Verbrauchs vorläufig im Inlande noch nicht in eigener Regie erzeugt werden, sondern durch Einkäufe aus dem Auslande gedeckt werden, dann was bei der eingeführten [illegible] in den [illegible] Stoffen geführt erhalten. Die Nitrozellulose zu den genannten Zwecken kann nun künftighin von der genannten Firma bezogen, ohne daß man sie vom Auslande auf Grund einer besonderen Bewilligung der Monopolverwaltung beziehen muß, und den Abnehmern wird freigestellt, Nitrozellulose nach unserer Marke und Ursprung zu verlangen. Solange die genügende Erfahrungen über den Absatz der einzelnen Gattungen, Marken und Herkunft erlangt werden können, empfiehlt es sich, Bestellungen rechtzeitig zu machen, damit sich die Niederlage [illegible] kann. Es ist aber unbedingt notwendig, die Gattung anzugeben, welche gefordert wird (Marke und Ursprung) [illegible] der Lösung. Damit der Bezug möglichst leicht und billig sei, werden die gewöhnlichen ausländischen Gattungen bis das [illegible] in größeren Mengen eingeführt werden und den [illegible] zu den Selbstkosten verkauft werden. Hierdurch werden die mit Kosten verbundenen Gesuche um Bewilligung der Einfuhr in jedem einzelnen Falle entbehrt, sowohl das Vorhandensein [illegible] Bezug aus dem Auslande und die momentan [illegible] notwendigen größeren Zeitverluste behoben. Auch ist eine billigere Deckung der Interessenten gesichert.

Aus dem Inhalt dieses Erlasses ist zu ersehen, daß das k. und k. Kriegsministerium den Bezug von Kollodium bis zu einem gewissen Maße in den Händen der genannten Firma monopolisiert hat. Diese Maßnahme soll offenbar einem doppelten Zweck dienen. Einerseits, daß das k. und k. Kriegsministerium eine Uebersicht über den Bezug dieser Ware habe, anderseits, wie im Erlaß selbst angeführt wird, daß den hiesigen Bedarf der Bezug der Kollodiumwolle [illegible] werde, weil es nicht nötig sein wird, sich jedesmal die Zustimmung des k. und k. Kriegsministeriums zu verschaffen. Aber man muß sofort ins vorhinein bemerken, daß diese Maßnahme in beiden Richtungen ihre Aufgabe nicht erreicht, sondern daß sie im Gegenteil anstatt der erwarteten Vorteile nur Schaden bringen wird. Die anfangs genannte Firma sagt darüber folgendes: „Eine schnellere Beschaffung wird hierdurch nicht erzielt, weil das Magazin die Ware im Ausland bestellen muß, wodurch keine Erleichterung, sondern nur eine Verzögerung eintreten wird. Die statt[illegible] Arbeiten des k. und k. Kriegsministeriums werden hierdurch nicht im Mindesten [illegible]. Gemäß des [illegible] Usus [illegible], wo die Einfuhr unbedingt an eine Bewilligung des k. und k. Kriegsministeriums gebunden war, wußte dasselbe genau, welche Mengen in welchen Lösungsverhältnissen und von welchen ausländischen Firmen eingeführt werden; jetzt aber wird es nicht mehr so sein, wenn das Magazin selbst die Nitrozellulose einzugehen wird. Von einer Verbilligung kann überhaupt keine Rede sein, weil die ausländischen Firmen dem Magazin keinen niedrigeren Preis verrechnen werden, wogegen das Magazin sich seine Mühewaltung aufrechnen wird; es werden daher die Preise nicht billiger, sondern teurer sein. Durch diesen Erlaß ist die ganze Industrie dem Magazin auf Gnade und Ungnade ausgeliefert und wird sich jedem Preis unterwerfen. Außerdem wird der Industrie ein weiterer großer Schaden dadurch entstehen, daß die mit dem Magazin betraute Firma auch selbst Nitrozellulose erzeugt und man annehmen kann, daß sie hauptsächlich ihr Erzeugnis zu verkaufen trachten wird.

Da wir durch den Erlaß gezwungen sind, aus dem Magazin zu kaufen, so sind wir nicht in der Lage, Qualitäten zu beziehen, welche uns am besten entsprechen, wodurch wir die Möglichkeit verlieren, durch die Qualität der ausländischen Konkurrenz zu begegnen. Wir bemerken, daß die Nitrozellulose hauptsächlich zur Erzeugung des Zaponlacks verwendet wird und daß diese Qualität bis dahin wenigstens zur Hälfte aus dem Ausland bezogen wird. Wir haben einen Konkurrenzkampf unternommen und es gelang uns, wenigstens einen Teil der ausländischen Konkurrenz zu schlagen; wenn jedoch die Verordnung des k. und k. Kriegsministeriums Geltung erlangen wird, so werden unsere Bemühungen in dieser Richtung fruchtlos sein."

Hierzu muß man bemerken, daß die Firma ein Originalschreiben einer ausländischen Firma vorgelegt hat. In welchem die ausländische Firma sagt, daß sie aus dem neuen Magazin das Kollodium nicht billiger abgeben kann und daß die Kosten dieser neuen Maßnahme die einheimischen österreichischen Industriellen tragen werden. Weiter wird bemerkt, daß diese Maßnahme insbesondere von denjenigen deutschen Industriellen begrüßt werden wird, welche nach Oesterreich Lack und dergleichen einführen. Diese Anschauung der ausländischen Firma braucht gewiß keine weitere Erläuterung.

Aber aus anderen Gründen, nämlich aus Gründen der Geschäftsgeheimnisse, können die hiesigen Firmen das Magazin der Firma Hanus nicht benutzen. In dieser Hinsicht führt eine andere Prager Firma folgendes an:

„Wir können die Nitrozellulose von der Firma Hanus in Aussig wegen Konkurrenzrücksichten nicht beziehen, weil die von uns verwendete Lösung der Nitrozellulose bestimmte Qualitäten in Amylacetat unser Fabrikgeheimnis ist, welches wir nicht preisgeben werden, und wir sind daher genötigt, das k. und k. Kriegsministerium um die Erlaubnis zu ersuchen, welche uns schon einmal im Jahre 1911 gegeben wurde."

Aus den angeführten Belegen geht klar hervor, daß diese Verfügung des k. und k. Kriegsministeriums, den Bezug des Kollodiums in den Händen einer einzigen Firma zu monopolisieren, abgesehen von der grundsätzlichen Unzulässigkeit, in ihren Konsequenzen für die übrige Industrie geradezu schädlich ist.

Es würde gewiß nicht der geringste Einwand dagegen bestehen, wenn das k. und k. Kriegsministerium bei der Firma Hanus ein Magazin errichten würde, in welchem sich jeder Kollodium kaufen könnte, der es für passend finden würde, so daß hierdurch der freie Bezug aus dem Auslande nicht gehindert wäre. Aber auch hier entsteht die Frage, warum ein solches Magazin der einen privaten, verhältnismäßig nicht großen Firma und gerade in Aussig errichtet wurde, welche Stadt sich durch ihre Lage zu einem solchen zentralen Verkaufspunkt gewiß weniger eignet. Ein ausschließliches Monopol der Firma Hanus auf diese Weise zu errichten ist nicht nur grundsätzlich unzulässig, sondern für unsere Industrie geradezu schädlich und selbst aus amtlichen Rücksichten, wegen der Gründe für diese Maßnahme, welche immer sein mögen, ganz unbegründet.

Die Handels- und Gewerbekammer in Prag ersuchte daher das k. k. Handelsministerium, dasselbe möge beim k. und k. Kriegsministerium anfragen, warum eigentlich die erwähnte Maßregel getroffen wurde, warum die private Firma Hanus unweit der nördlichen Grenze der Monarchie gewählt wurde und warum das Kriegsministerium in seinen Erledigungen bis jetzt nur einen [illegible], aber unergründeten Hinweis macht, daß die Kommerzzentren ihren Bedarf bei dieser Firma decken. Die Kammer ersuchte weiter, daß das k. k. Handelsministerium im Interesse unserer Industrie, welche durch diese Maßnahme empfindlich getroffen ist, mit allen Mitteln einschreite, daß die Einführung eines solchen Monopols nicht zur Tat werde, eventuell, daß sie widerrufen werde. Bodenmann.

Zelluloidfabrikation in Japan. In Japan bestehen bis jetzt zwei Zelluloidfabriken; es sind dies die Adzahi- und die Sakai-Zelluloidgesellschaft. Diese haben mit ihre Versuche hinter sich und liefern ihre Produkte zum erstenmal dem Markte zu. Vorläufig wird diese Ware nur in Japan selbst und in China verkauft; aus Amerika sind aber bereits Aufträge eingelaufen. Die Adzahifabrik fabriziert jetzt etwa 2000 bis 3000 engl. Pfund täglich, die Sakaifabrik dagegen 600 bis 1200 engl. Pfund. Beide Gesellschaften sind aber in der Lage, ihre Produktion beträchtlich zu vermehren. Der Import von Zelluloid nach Japan betrug bislang etwa 100000 engl. Pfund jährlich. Die Gesellschaften hoffen, soviel produzieren zu können, daß der gesamte Import in naher Zukunft gänzlich aufhören soll. Die Adzahi Co. stellt etwa 70 % bis 80 % ihrer Zelluloidfabrikate her, wovon zwei Drittel im Lande selbst abgesetzt werden. In China wächst der Bedarf in diesem Artikel seit dem Ausbruch der Revolution infolge des Wechsels der Kleidung ständig; desgleichen auch in Japan als billigen Ersatz für Schildpatt. (Handelsmuseum.)

Technische Notizen.

Ueber nicht brennende Ballon- und Aeroplanstoffe. In der Sitzung des Märkischen Bezirksvereins des Vereins Deutscher Chemiker am 21. Oktober machte Dr. A. Bleibtreu — im Anschluß an einen Vortrag des Königl. Baurats Wendt über das chemische Feuerlöschwesen — Mitteilung über seine selbst beendeten Versuche zur Herstellung nicht brennender Stoffe und Gewebe. Er führte ungefähr folgendes aus:

Der Vortragende hat bereits damals hingewiesen, daß die modernen chemischen Feuerlöschmittel in einem gewissen Verhältnis zur Größe des Brandes stehen müssen, da eine geringe Menge des Löschgases oder Löschflüssigkeiten naturgemäß nicht ausreichen dürfte, um einen größeren Brandherd zu bekämpfen. Es gibt aber auch Fälle, bei welchen diese Löschmethoden unter allen Umständen versagen müssen, nämlich einerseits, wenn der Brand gemäß der Natur der brennenden Körper sich sehr intensiv und schnell fortpflanzt und andererseits, wenn sehr große Flächen in kurzer Zeit in Brand geraten. Dies ist besonders der Fall bei Bränden von Textilstoffen und gibt mir speziell eine heute in den Tageszeitungen berichtete Brandkatastrophe Anlaß, auf diesen Punkt etwas näher einzugehen, da ich zufällig auf Grund vor kurzem beendeter Versuche in der Lage bin, den Weg zur Beseitigung oder Verminderung dieser Gefahrenquellen angeben zu können.

Der „Berliner Lokalanzeiger" schreibt über diesen Brand, bei welchem viele Personen in Lebensgefahr gerieten und zum Teil nur mit Hilfe von Sprungtüchern gerettet werden konnten, wörtlich folgendes: „In dem Lagerraum befanden sich in Kartons Filme und ein großer Vorrat an Damenkämmen, die aus Zelluloid und Leder angefertigt wird. Mehrere Kartons standen nahe dem Ofen. Eine starke Detonation wurde vernehmbar. Fensterscheiben barsten. Türen wurden zertrümmert. Gleichzeitig entwickelten sich durch das brennende Zelluloid giftige Gase, die bald das ganze Gebäude erfüllten. Eine Panik unter den Bewohnern des Hauses brach aus, die noch wuchs, als das vordere Treppenhaus in wenigen Minuten verqualmt war."

Aus dieser Schilderung ist ohne weiteres ersichtlich, daß ein derartiger Brand von Zelluloidwaren, der im übrigen anscheinend durch die strahlende Wärme des Ofens hervorgerufen worden ist, — weder durch Wasser noch durch ein chemisches Feuerlöschmittel hätte gelöscht werden können, sondern daß hier nur ein anderer Weg, nämlich die Unbrennbarmachung der Wäsche selbst zum Ziele führen konnte. Nun ist die feuersichere Imprägnierung von Geweben ein im Prinzip längst gelöstes Problem, da durch eine ganze Anzahl von Salzen und Salzgemischen die Brennbarkeit der mit denselben behandelten Stoffe außerordentlich herabgesetzt und zum Teil ganz aufgehoben wird. Wie aus einem Vortrage, den William Perkin vor einigen Jahren auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie gehalten hat, hervorgeht, haben sich speziell Chlorzink, Alaun, Ammoniumsulfat, wolframsaures Natron und andere anorganische Salze als Imprägnierungsmittel bewährt. Diesen anorganischen Imprägnierungsmitteln haftet jedoch der Uebelstand an, daß sie einerseits wasserlöslich für Gegenstände, welche mit Wasser in Berührung kommen können, also unbrauchbar sind, und andererseits aus den trocken aufbewahrten Stoffen, beispielsweise aus den Theaterkulissen allmählich wieder herauswittern, sodaß deren Feuerbeständigkeit mit der Zeit erheblich abnimmt. Dieser Perkin hat Perkin dadurch beseitigt, daß er feuerbeständige Fällungen mit der Faser erzeugte, speziell Zinnoxyd auf derselben niederschlug. Bei diesem Verfahren handelt es sich jedoch lediglich um einfache Gewebe, die tatsächlich nach dieser Methoden unbrennbar gemacht werden können. Die Methoden versagen aber sofort, sobald die Gewebe in irgendwelcher Weise mit wasserdichten Ueberzügen oder Imprägnierungen aus organischen Substanzen versehen

werden, oder beispielsweise mit Acetylcellulose, mit Gummi und vor allem mit Zelluloid wie dies der Fall ist mit den obengenannten Zelluloidwebstoffe und vor allem bei den für Luftschiffahrtszwecke benutzten Geweben, für Ballonstoffe und Aeroplanstoffe. Denn hier würde a [illegible] die Wirkung der Imprägnierstoffe [illegible] um auch die Leuchtdurchlässigkeit der organischen Imprägniermittel aufzuheben und anderenteils wird durch die meisten Mineralsalze, selbst durch [illegible] vollkommen indifferente als beispielsweise [illegible] die Gewebefaser innerhalb weniger Wochen derartig geschwächt, daß eine Verwendung zu aeronautischen Zwecken vollkommen unmöglich ist.

Es lag nun nahe, die Lösungen des nichtbrennenden Zelluloids, des „Cellon" zur Herstellung von Imprägnierungen und Ueberzügen zu benutzen, um die damit behandelten Stoffe ebenso brennbar zu machen und das ja in der Tat das Cellon gerade in der Aeronautik Bedeutung erlangt, die sich auf einem Schwerbrennbarkeit zurückzuführen ist (darf doch sogar überraschender Weise, wie die Tageszeitungen berichten, bei der tief bedauerlichen Zeppelin-Katastrophe die Cellonumhüllung intakt geblieben, während die Ballonhüllen aufbrannten [illegible] teils mit besonderen Eigenschaften. Diese bestehen darin, daß es infolge der hohen Viskosität der Cellonlösungen möglich ist, in einem einzigen Strich die Tragflächen des Aeroplans mit einer gleichmäßigen, emailleartigen, glatten, alle Poren des Stoffes verschließenden Celloneschicht zu überziehen, welche nicht nur wasserdicht, sondern im Gegensatz zu der Gummiverwendung auch vollständig dauerhaft und infolgedessen auch von dem austretenden Öl der Motoren und Propeller sowie vom Benzin nicht angegriffen oder erweicht wird. Vor allem aber wird durch diese Lackierung eine Glätte der Oberfläche erzeugt, welche den Luftwiderstand in hohem Maße verringert und infolgedessen auf die Fluggeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluß besitzt. Die Cellonlösungen haben infolgedessen unter dem Namen „Cellon-Emaillit" ziemliche Bedeutung erlangt, bleiben aber in der bisherigen Form noch nicht das Ideal dar, denn die cellonierten Stoffe waren noch nicht so unbrennbar als das Cellon selbst.

Diese Tatsache ist überraschend, es war wohl als selbstverständlich anzunehmen, daß, wenn man einen an sich wenig brennenden Baumwoll- oder Leinenstoff mit dem die Flamme offenbar nicht annehmenden „Cellon" behandelt, der Stoff hierdurch unbrennbar werden würde, oder im ungünstigsten Falle das wässrige Brennbarkeit des cellonierten Stoffes eintreten würde. Tatsächlich brennt aber ein cellonierter Stoff ebenso stark wie der nicht cellonierte und nicht viel schwächer wie ein Baumwollstoff oder ein großer Brand, ja noch mehr, wenn man eine nicht brennende Cellonhaut mit einem wenig brennenden Baumwollstoff bedeckt, so dann man die Cellonhaut beiseite und dieselbe brennt als leuchtender und rußender Flamme gerade, als bestände sie aus einem brennenden Material. So hat man auch statt des plastischen Cellons eine Lösung reinen Acetylcellulose anwenden (was praktisch ganz lästig ist, da die Acetatcellulose nach der völligen Verdunstung der Lösungsmittel, die allerdings erst nach einigen Monaten eintritt, häufig spröde werden, und hierdurch ein Zerreißen des Aeroplanstoffes eintreten kann), wo eine gewisse Besonderheit der so behandelten Baumwollstoffes der vorgerufen. Man kann dieselbe einigermaßen aufheben, wenn man die Stoffe vorher mit den genannten Mineralsalzen imprägniert, doch ist dies gerade für Flugzwecke unangebracht, da die Salze durch den Regen oder schon bei der Reinigung der Apparate wieder ausgelaugt würden und weil durch diese Salzimprägnierung die Zerreißfestigkeit der Tragflächen mit der Zeit außerordentlich abnehmen würde. Außerdem genügt dagegen auch eine solche Vorbeugung absolut nicht, wenn man wie dies zur Erzielung einer [illegible] die Festigkeit der Tragflächen erhöhenden Emailleschicht notwendig ist, für Aeroplane passende Anstrichschichten (Cellon) anwenden oder für Ballonzwecke, welche gummiartige Lackanstriche [illegible]. Diese imprägnierten Cellonstoffe brennen selbst wenn das Gewebe imprägniert ist, ebenso wie Gummistoffe, die sie allerdings durch ihre außerordentlich hohe Wasserstoffdichtigkeit und ihre geringe elektrische Erregbarkeit übertreffen.

Die Erscheinung, daß nicht oder kaum brennende Gewebe durch die Imprägnierung oder Lackierung mit dem nicht brennenden Cellon brennend werden, ist nicht sehr überraschend — sie dürfte wohl auf eine Art Dochtwirkung zurückzuführen sein — sondern auch äußerst unwillkommen, denn sie nimmt der Cellonierung von Stoffen den Hauptvorzug, den der Unbrennbarkeit. Es hat sehr umfangreicher Versuche bedurft, um den Fehler zu beheben und eine Cellonart auszuarbeiten, welche die Stoffe tatsächlich unbrennbar macht, doch ist dies seit kurzer Zeit gelungen. Man ist jetzt in der Lage, nicht nur aufwendbares Cellon auch in der Art der das Brandunglück verursacht habenden Zeltleinwände darzustellen, welche man in die Flamme einstellen kann, ohne daß eine andere Wirkung als eine Schwärzung eintritt, sondern auch einen sehr festen unentflammbaren Cellon-Ballonstoff und Cellon-Aeroplanstoff. Durch den neuen feuerfesten Cellonlack werden die Tragflächen der Aeroplane nicht nur gespannt wie ein Trommelfell, sondern sie werden vor allem derartig feuerfest, daß man sie mit Benzin übergießen und das Benzin entzünden kann, ohne daß die Aeroplantragfläche abgesehen von stellenweiser Aufblähung und Verkohlung der Cellonschicht irgendwie beschädigt wird. Hierdurch dürfte eine der vielen Gefahrenquellen, die die Eroberung der Luft geschaffen hat, beseitigt werden, d. h. vollkommenes Verbrennen von Flugzeugen durch Ueberspringen eines Benzinbrandes auf die Tragflächen vermieden werden können. Ob es möglich sein wird, mit feuerfest cellonierten und infolgedessen elektrisch wenig erregbaren Außenhüllen die Sicherheit der Luftschiffe zu erhöhen, kann ohne eingehende Versuche nicht beurteilt werden. Vorkommnisse aber wie diejenigen vom 4. Oktober, an welchem Tage gleichzeitig zwei Aeroplane, derjenige des Oberleutnants von Lüdinghausen und derjenige des Piloten Stiploschek durch Benzinexplosion vollständig verbrannt sind, dürften aber durch den neuen Cellonisierungsverfahren mit ziemlicher Sicherheit vermieden werden können, wie eine Wiederholung der gestrigen Brandkatastrophe durch die Entzündung des Zelluloid-Dauerwäsche.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. S. 36 618. Vorrichtung zur Herstellung von Alkalicellulose. — La Soie Artificielle Société Anonyme Française, Paris. — 1. IV. 14.

22g. F. 31 300. Verfahren zur Reinigung bezw. Auffrischung von Gegenständen aus Zelluloid, Acetylcellulose-massen u. dgl. — Adolf Frankel, Lelimonita. — 3. VII. 13. — (Oesterreich 20. I. 12.)

39a. G. 36 661. Vorrichtung zur Herstellung von Gummigegenständen, insbesondere Vollgummireifen aus verschiedenartigen Gummiqualitäten. — Thomas Gare, Edgbaston b. Birmingham. — 29. III. 12.

81c. L. 36 448. Einrichtung zum Einfüllen, Lagern und Abzapfen feuergefährlicher Flüssigkeiten unter Verwendung einer schwereren, neutralen Flüssigkeit. — Hermann Lange, Berlin und Karl Ruppel, Charlottenburg. — 27. VI. 10.

44d. B. 69 362. Verfahren zur Verbesserung von oxydierenden kautschukartigen Produkten. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 1. XI. 14.

42g. S. 73 178. Verfahren zur Herstellung einer Asphaltmasse für Dachmaterialien, wie Dachpappe, Jute-Gewebe usw. — Friedrich Riedel, Wien. — 4. VI. 13.

44h. D. 29 431. Verfahren zur Darstellung von Lösungen (Lacken) und Gebilden irgend welcher Art (Films und allerlei Gebrauchsgegenständen) aus Zelluloseestern. — Dr. Henry Dreyfus, Basel, Schweiz. — 4d. VIII. 13.

39b. E. 18 775. Verfahren zur Herstellung von Zelluloid aus Kautschuk. — Dr. Hampus Kaiser, Stockholm. — 8. I. 13.

Erteilungen.

34b. 447 487. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseesterlösungen. Zus. z. Pat. 244 40X. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 26. II. 10.

44a. 267 809. Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel (Alkohol und Aether) durch Abkühlung der aus den Dämpfen mittels Luft für Maschinen zum Spinnen von künstlicher Seide aus Nitrocellulose. — Maurice Denis, Mont Belge u. Simon Bardoulet, Evreux, Frankr. — 15. VIII. 12.

44d. 267 487. Verfahren zur Entfernung roher oder bearbeiteter Faserstoffe mit Fettlösungsmitteln. — Kast, Nase & Co., Breslau, u. Dr.-Ing. Franz Koch, Görlitz. — 14. II. 13.

29b. 267 751. Verfahren zur Herstellung hochglänzender Fäden, Films u. dgl. aus Viskose. — Vereinigte Kunstseidefabriken A. G., Kelsterbach a. M. — 22. VI. 11.

8h. 267 783. Verfahren zur Behandlung von Kork durch Hitze. — Grünzweig & Hartmann G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh. — 5. XII. 10.

44b. 267 918. Verfahren zur Darstellung eines Weichgummiähnlichen Produktes. Zus. z. Pat. 266 018. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 20. XII. 12.

Gebrauchsmuster.

22h. 476 472. Einrichtung zum Reinigen von Kopalgummi, Harzklumpen u. dgl. — Jeo Guan Tye, Singapore. — 8. X. 14.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pforzheim i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Dezember 1913 | [illegible] | 3. Jahrgang Nr. 23

Gummierte Stoffe.

Von Gerhard Höhmann

Die Herstellung von wasserdichten Geweben durch Ueberstreichen von Stoffen mit Kautschuklösung bildet einen der ältesten Zweige in der Kautschukindustrie, denn bereits im Jahre 1791 wurde von Samuel Peal ein Patent genommen für die Herstellung wasserdichter Gewebe aller Art durch in Terpentinöl aufgelösten Kautschuk. Erst im Jahre 1823 nahm C. H. Macintosh, der meistens als Erfinder dieser Stoffe bezeichnet wird und nach welchem dieselben auch den Namen „Macintosh" erhalten haben, ein Patent für die Herstellung wasserdichter Gewebe durch in Steinkohlenteeröl aufgelösten Kautschuk. Große Bedeutung haben aber die gummierten Stoffe erst erlangt, nachdem man es verstand, durch die verschiedenen Vulkanisationsmethoden dem Kautschuk die klebrige Beschaffenheit zu nehmen und seine Elastizität und Widerstandsfähigkeit in hohem Maße zu erhöhen. Im Laufe der Zeit hat denn auch die Art der Gummierung viele Verbesserungen erfahren und sich wesentlich vervollkommnet. Anfangs wurde die Kautschuklösung einfach mit einem Pinsel aufgestrichen und der Anstrich nach dem Trocknen so oft wiederholt, bis eine genügende Dicke der Gummischicht erreicht war. Infolge der Handarbeit und der unvollständigen Lösung des Kautschuks fiel natürlich die Gummierung ungleichmäßig aus und zeigte Streifen, Knoten etc. etc., die von nur gequollenem Kautschuk herrührten, da nicht gewalzter Kautschuk nur unvollkommen löslich ist. Erst durch die Konstruktion geeigneter Maschinen und Einrichtungen zum Kneten, Lösen, Auftragen und Vulkanisieren des Kautschuks sowie Verwendung besserer Lösungsmittel konnten die gummierten Stoffe jene Güte und steigende Vollkommenheit annehmen, welche sie heute besitzen. Erwähnt sei noch, daß Johnson empfohlen hatte, statt nicht vulkanisierten Kautschuk auf das Gewebe aufzutragen, dünne Platten von vulkanisiertem Kautschuk erst durch Kochen in Natronlauge zu entschwefeln, hierauf mit verdünnter Salzsäure die letzten Spuren Alkali zu entfernen, dann mit Wasser zu waschen und an den so vorbereiteten Platten mittels einer mit Schmirgelpapier überzogenen Walze, welche in der Minute 600—800 Touren macht, die Oberfläche des Kautschuks aufzurauhen; die so vorbereiteten Kautschukplatten wird mit einer Kautschuklösung bestrichen auf das Gewebe gelegt und beide durch Passierenlassen zwischen zwei Walzen miteinander vereinigt. Die nach diesem Verfahren hergestellten Gewebe mögen wohl guter Qualität gewesen sein, sind aber wegen der umständlichen Darstellung zu kostspielig, außerdem haben sie den Nachteil, daß sie schwerer sind. Auch hat man versucht, mittels der aus den Kautschukbäumen ausfließenden Milch direkt wasserdichte Gewebe herzustellen, irgendwelche praktische Bedeutung aber hat die Herstellungsmethode nie erlangt. Bei dem kostspieligen und umständlichen Transport der leicht der Zersetzung unterworfenen Kautschukmilch bietet dieselbe der durch Lösung erhaltenen Masse gegenüber keinen Vorteil. Die Bezeichnung „gummierte" Stoffe ist zwar allgemein gang und gäbe, aber durchaus nicht richtig. Wegen ihrer allgemeinen Anwendung soll sie jedoch auch im Folgenden beibehalten werden und ist dann immer unter gummiert kautschukiert zu verstehen. Gummi ist nur die Bezeichnung der meisten Harze. Man faßte fälschlicherweise den Kautschuk als ein Harz auf und stellte ihn sogar als Gummi elasticum besonders dem Gummi arabicum gegenüber. Harze quellen aber direkt fertig aus der Pflanze heraus, während der Kautschuk dem Milchsafte einiger tropischer Bäume und Sträucher entstammt, welcher abgezapft wird und aus welchem dann erst durch besondere Verfahren der Kautschuk künstlich abgeschieden wird. Das Wort Kautschuk dagegen ist dem ursprünglichen von den Indianern des Hauptproduktionsgebietes des Kautschuks am Amazonas für diese Substanz verwendeten Worte cahuchu oder caucho nachgebildet und bedeutet soviel wie fließendes Holz (von Cau = Holz und o chu = fließen).

Nicht allgemein zur Herstellung wasserdichter Gewebe, weil sie zu teuer ist und weil die auf den Geweben erzeugten Kautschukflächen bei weitem nicht das gefällige Aussehen besitzen, wie man sie mittels anderer Verfahren erreichen läßt, wohl aber zur Fabrikation von Kratzen mit Kautschukbelage für die Textilindustrie wird folgende Methode in ausgedehntem Maße angewendet. Sogenannte Patentgummiplatten, welche nur aus reinem Para bestehen — für andere Zwecke wird der Patentgummi häufig stark mit Faktis versetzt — werden entweder mittels heißer Kalander auf das Gewebe aufkalandriert

oder die Gewebe werden erst mit dünner Kautschuklösung bestrichen und die Kautschukplatte dann im kalten Kalander aufgepreßt. Patentgummiplatten unterscheiden sich von den übrigen hauptsächlich dadurch, daß sie nicht aus einer auf der Mischwalze mit Füllstoffen versehenen und auf dem Kalander aufgezogenen Platte, sondern aus einer sogenannten englischen, geschnittenen Blockplatte, die aus reinem Parakautschuk besteht und als Zusatz höchstens etwas Faktis enthält, hergestellt sind. Aus Patentgummiplatten werden außer den genannten Stoffen noch Lutscher, Sauger, Kissen, Tabaksbeutel, Badehauben, [illegible], chirurgische Artikel, Schläuche, Fingerlinge, Handschuhe usw. durch Handarbeit hergestellt.

Die Patentgummiplatten gewinnt man auf folgende Weise: Der Kautschuk wird auf einer besonderen Knetmaschine, dem Masticator, der je nach Größe der Walzen, ob von 0,80 m, 1,10 m oder 1,80 m Länge, in drei verschiedenen Typen gebaut wird, gründlich geknetet und die erhaltenen „Kuchen" werden noch warm in aufrechtstehende eckige oder meist zylindrische eiserne Formen aufgeschichtet und durch eine starke hydraulische Presse unter sehr hohem Druck zusammengepreßt. Alsdann läßt man den Kautschuk unter Druck erkalten und erhält so entweder parallelepipedisch oder zylindrisch geformte Kautschukblöcke. Diese Blöcke wurden früher mehrere Monate in einem kühlen Keller aufbewahrt, jetzt jedoch kommen die geschlossenen Zylinder in ein Salzwasserbassin, das auf 5—10° C gekühlt ist (Kältemischung), da man bei der alten Methode während der langen Kühlzeit des sehr teuren Rohmaterials einen bedeutenden Zinsverlust erlitt. Die Blöcke erreichen durch das Kühlen die gewünschte Homogenität und die zum Schneiden der dünnen Platten erforderliche Festigkeit; danach sind die Blöcke zum Schneiden der Platten fertig. Die zylindrischen Blöcke besitzen gewöhnlich einen Durchmesser von 30 cm und eine Länge von 40 cm, die anderen sind 1,5 m lang, 0,30 oder 0,40 breit und 0,12 bis 0,15 m dick. Das Schneiden der eckigen Blöcke geschieht entweder in folgender Weise: Der Block ist auf einer gleitenden Bahn mit etwas Lösung angeklebt und ein Messer, das aus einer sehr dünnen und auf das feinste geschliffenen Stahlklinge besteht, in einer Führung eingespannt ist und durch einen passenden Mechanismus mit großer Geschwindigkeit hin- und herbewegt werden kann, schneidet, während der Block ebenfalls mechanisch gegen dasselbe geschoben wird, eine dünne Platte horizontal ab. Um einen glatten Schnitt zu erhalten, ist es notwendig, daß das Messer in einer Minute 800 bis 900mal hin- und hergeschoben wird. Die Platte, auf welcher der Block ruht, wird hierauf je nach der gewünschten Stärke entsprechend höher gestellt und das Schneiden beginnt von neuem; in derselben Weise fährt man fort, bis der ganze Block in einzelne Platten zerschnitten ist, oder aber man verfährt auf folgende Art: Der Block wird auf einen Schneideapparat gelegt, welcher so eingerichtet ist, daß der Block nach jedesmaligem Niedergange des Messers — in diesem Falle bewegt sich das Messer von oben nach unten — um ein bestimmtes Stück vorwärts geschoben wird. Dieses Stück, um welches der Block vorgerückt werden kann, bestimmt die Dicke der vertikal abzuschneidenden Platte. Während der ganzen Dauer des Schneidens der Platten wird der Block ständig von einem Wasserstrahl, am besten Seifenwasser, benetzt, um ein Erhitzen des Kautschuks und Kleben desselben an dem Messer zu verhindern. Um Platten von doppelter Länge zu erhalten, klebt man zwei Blöcke der Länge nach mit wenig Lösung an den Stirnwänden sauber und genau passend aneinander und schneidet in der vorher beschriebenen Weise; natürlich muß hierbei der Schlitten und das Messer im ersteren Falle entsprechend länger sein. Das Schneiden der runden Blöcke ist insofern von den vorher beschriebenen verschieden, als bei diesen Blöcken das Schneiden kontinuierlich fortgesetzt wird. Die Kautschukmasse wird bei diesen Blöcken mittels Spindel- oder hydraulischen Pressen in aufrechtstehende Stahlzylinder gepreßt, die vorher angewärmt werden. In diesen Stahlblechzylindern befindet sich nun entweder bereits eine Stahlwelle, deren Aufgabe es ist, die Oeffnung für die Achse, durch welche der zylindrische Kautschukblock auf der Schneidmaschine gehalten wird, freizuhalten, oder aber die Welle wird später mittels hydraulischer Pressen durch die ganze bereits gepreßte Gummimasse hindurchgedrückt; der bei diesem Durchpressen angewandte Druck beträgt ca. 200 000 kg. Man erzielt hierdurch eine größere Verdichtung des Kautschuks. Man läßt dann den Druck der Pressen so lange einwirken, bis man sicher ist, eine ganz gleichmäßige blasenfreie Masse erzielt zu haben, worauf er langsam aufgehoben wird. Der Block wird dann auf



Fig. 1. Rundblockschneidemaschine. (Hermann Berstorff, Hannover.)

einer automatischen Rundblockschneidemaschine zum Plattenschneiden in eine um seine Achse drehende Bewegung gesetzt und von dem Messer spiralförmig zu einer einzigen Platte aufgeschnitten. Je nach Stärke der Platte wird die Umdrehungsgeschwindigkeit des Blockes und der Hub des Messers reguliert und eingestellt. Das Messer macht in der Minute bis zu 1200 schwingende Bewegungen, darum muß vor allen Dingen eine gute Ölschmiervorrichtung vorhanden sein und der Seifenwasserspritzapparat, der Messer und Block fortwährend benetzt, tadellos arbeiten. Die Messer werden auf besonderen Schleifmaschinen geschliffen, denn von einer geraden Schnittfläche hängt es ab, ob man gleichmäßig geschnittene Platten bekommt. Die Länge der Platte ist je nach ihrer Stärke verschieden und kann bis zu 500 m hergestellt werden. Um die Länge des aus einem Kautschukzylinder von bekanntem Durchmesser zu erhaltenden Kautschukblattes zu berechnen, kann man sich nachstehender Formel bedienen: $L = 3{,}1416 \frac{D - d}{4\delta}$. Die Größe D ist der Durchmesser des zu schneidenden Zylinders, d der Durchmesser des hinterbleibenden kleinen Zylinders, δ die Dicke, welche die zu schneidende Platte erhalten soll. L bezeichnet endlich die Länge der zu erhaltenden Platte. Mit dem Geringerwerden des Durchmessers des Blockes nimmt man seine Umdrehungsgeschwindigkeit zu, in der gleichen Weise nimmt aber auch das Vorwärtsschreiten des Plattenschneiders zu, so daß die durch das Schneiden auf der Platte erzeugten, für „Patentplatten" charakteristischen Riffeln immer gleich weiten Abstand haben. Die mit Faktis versetzten Platten sind aber üblicherweise nicht geschnitten, sondern kalandriert, wobei die für Patentgummiplatten charakteristische Riffelung, welche besonders deutlich beim Auseinanderziehen der gegen das Licht gehaltenen Platte sichtbar wird, durch feingeriffelte Walzen erzeugt wird.

Die Schneidemaschinen existieren in zwei verschiedenen Größen, eine für Blöcke von 0,90 m, die andere für Blöcke von 1,5 m Länge. Nach dieser Methode lassen sich Platten von 0,14 mm bis 4 mm Stärke herstellen. Die geschnittenen Platten werden nach dem Schneiden abgewaschen und dann nicht wie bei anderen Platten üblich mit Talkum eingepudert, sondern nur ganz schwach mit einer sehr reinen, warmen Seifenlösung eingerieben. Die Seife bildet nach dem Verdunsten des Wassers auf der Oberfläche der Platte eine vor Zusammenkleben schützende Schicht.

Fig. 2. Dreiwalzenkalander. (Fr. Gebauer, Berlin N. W. 87.)

Die eigentlichen gummierten Stoffe kommen entweder als Halb- oder als Fertigfabrikate zur Verwendung. Die Halbfabrikate dienen als sogenannte Einlagen bei der Herstellung von gewissen Schläuchen, der Automobildecken, Gummischuhe etc., während die Fertigfabrikate hauptsächlich zur Anfertigung von Gummimänteln und Pelerinen, Decken und Betteinlagen, Luftkissen und Schweißblättern verwendet werden. Neuerdings haben die gummierten Stoffe durch die moderne Flugtechnik in den Ballon- und Aeroplanstoffen ein neues großes Absatzgebiet gefunden. Hierüber ist bereits an dieser Stelle[1]) eingehend berichtet worden. Der Gang der Herstellung von gummierten Stoffen in seinen wesentlichen Teilen ist kurz folgender: Die Erzeugung der dünnen Gummischicht auf Stoffen und Geweben kann auf zweierlei Weise geschehen: Einmal durch Kalandrieren, d. h., die Gummischicht wird mit dem Kalander auf den Stoff aufgewalzt, das andere mal durch Streichen, d. h., der Gummi wird in Lösung gebracht und als Brei auf den Stoff aufgestrichen. Nach beiden Methoden unterscheidet man „einfache“ und „doublierte“ Stoffe, bei ersteren liegt die Gummischicht auf einer oder beiden Seiten des Stoffes außen, der Stoff ist dann einseitig oder doppelt gummiert, bei den doublierten dagegen zwischen zwei Stoffen. Die Mischungen für beide Methoden können die verschiedensten Füll- und Farbemittel enthalten und sind je nach Art der später anzuwendenden Vulkanisation mit oder ohne Schwefelzusatz hergestellt.

Der zu dem Gummieren gebräuchliche Kalander besitzt drei Walzen, deren jede an ihren Achsen zwei Zahnräder besitzt. Die innere Reihe der Walzenräder ist von gleicher Größe, während die äußere Reihe an den oberen und unteren Walzenachse je ein größeres Rad besitzt als an der mittleren Walze. Werden die Walzen demnach durch die äußeren Reihen der Zahnräder in Rotation versetzt, so laufen sie mit ungleicher Geschwindigkeit um, werden sie dagegen durch die innere Reihe in Bewegung gesetzt, gleichmäßig. Das Gummieren geschieht nun in der Weise, daß der zu gummierende Stoff zwischen der mittleren und unteren Walze hindurchgezogen und fast um eine Aufwickelrolle gelegt und ein paar Mal aufgerollt wird. Alsdann läßt man das Mischgut durch die obere und mittlere Walze hindurch, diese erscheint als Platte sich fest anlegend, die mittlere Walze bis zum halben Umfang und wird nun zwischen der mittleren und unteren Walze auf den Stoff aufgepreßt. Sobald die Gummiplatte den Stoff berührt, wird die Aufwickelvorrichtung in Bewegung gesetzt. Bei dem Aufwalzen der ersten Gummischicht werden nun die Walzen durch die äußere Räderreihe in Rotation versetzt, so daß sie mit ungleicher Geschwindigkeit laufen und die Gummimischung gründlich in die Maschen und Poren des Gewebes hineinreiben. Die übrigen Schichten, deren Zahl sich ganz nach der gewünschten Stärke der Schicht richtet, werden mit gleichschnell laufenden Walzen aufgebracht, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erzielen. Ueber die Herstellung der Gummimischung ist an dieser Stelle[2]) bereits in „Ballon- und Aeroplanstoffe“ ausführlich berichtet worden.

Um Stoffe durch „Streichen“ mit einer Gummischicht überziehen zu können, ist es zunächst erforderlich, den Gummi soweit in Lösung zu bringen, daß er als dünne Paste auf den Stoff aufgestrichen werden kann. Als Lösungsmittel in diesem Falle wird meistens Benzol oder besser Benzin angewendet, da beide Mittel den Gummi gut lösen, dann selbst wieder verdunsten und ihr Preis entsprechend niedrig ist. Das Lösen geschieht nun in der Weise, daß die auf der Mischwalze hergestellte und auf dieser oder einem Kalander zu Platten ausgezogene Mischung möglichst fein zerschnitten und in Rührwerken so lange mit dem Lösungsmittel verrührt wird, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist.[3]) Es ist ratsam,



Fig. 3. Streichmaschine. (Hermann Berstorff, Hannover.)

von derselben Gummimischung eine dünne und eine dicke Lösung herzustellen, da die ersten Striche möglichst vollkommen und leicht in die Poren des Stoffes eindringen sollen und hierzu eine dünne Lösung besser geeignet ist als eine dicke, während bei dem Doublieren des Stoffes, d. h. bei dem Zusammenlegen zweier gummierter Stoffseiten die beiden Teile auch gut zusammenkleben müssen, wozu eine möglichst konzentrierte Gummilösung geeigneter ist als eine dünne. Bei Herstellung der beiden

[1]) Kunststoffe 1912, Nr. 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20 und 21.

[2]) Kunststoffe 1913 Nr. 8 S. 149.

[3]) Genaueres siehe Kunststoffe 1913 Nr. 8 S. 147 u. 148 unter „Ballon- und Aeroplanstoffe“.

Lösungen ist zu beachten, daß der Gummi durch das Walzen auf der Mischwalze wesentlich beeinflußt wird und seine Qualität verändert. Je länger nämlich ein Gummi auf den Walzen bearbeitet wird, um so geringer wird seine Elastizität und um so größer seine Klebrigkeit. Gleichzeitig ändert sich aber auch sein Verhalten gegen Lösungsmittel. Lange und zwischen warmen Walzen gekneteter Gummi braucht viel weniger Benzin zum Lösen als wenig und kaltgewalzter Gummi.

Sind die beiden Lösungen fertiggestellt, so wird der zu gummierende Stoff auf die Streichmaschinen, den Spreader, aufgelegt und sorgfältig ohne Falten auf die hierfür bestimmte Rolle aufgewickelt; alsdann beginnt der erste Strich der Gummierung mit der geschmeidigen Lösung, damit, wie gesagt, die Maschen des Stoffes und die Poren der Faser von dem Gummi vollständig durchdrungen werden und so ein späteres Abblättern der Gummischicht wirksam verhindert wird. Der Stoff läuft von der Rolle, auf der er vorher glatt aufgewickelt war, über eine Gummiwalze, auf der ein Messer auf der Oberseite beinahe aufliegt. Der Abstand des Messers von der Walze ist, je nachdem wie stark die Gummischicht aufgestrichen werden soll, verstellbar. Vor diesem Messer befindet sich die zu einem Brei angerührte Mischung. Der bei dem Rollen mit einer dünnen Gummischicht bestrichene Stoff gleitet alsdann über eine lange, durch Dampf erwärmte Bahn, wodurch ein Verdunsten des Benzins erreicht wird, und wird dann wieder trocken selbsttätig auf eine zweite Rolle aufgerollt. Die nächsten Striche erfolgen unter Benutzung der dicken Gummilösung in der Weise, daß jeder neue Strich immer zu dem vorangegangenen in entgegengesetzter Richtung geführt wird, so daß sich die Striche begegnen. Das Gewebe wird nach jedem Strich gestürzt. Die Zahl der Striche ist beliebig und richtet sich ganz danach, wie stark der Stoff ist, wie stark die einzelnen Striche ausgeführt werden und wie stark die Gummischicht werden soll. Ist die gewünschte Stärke erreicht, so wird der gummierte Stoff vom Spreader abgerollt und in einem Trockenraum zirka 24 Stunden zum Trocknen aufgehängt. Der Trockenraum für die gummierten Stoffe soll luftig und auf 20—25° C erwärmt sein. Nach dem Trocknen wird der Stoff mit Talkum gepudert, mit einer sonderen, weichen, rotierenden Dachshaarbürste der Puder gleichmäßig verteilt und der Überschuß desselben entfernt. Um einen sammetartigen Glanz zu erzeugen wird statt Talkum Kartoffel-, Reis- oder Maisstärkemehl verwendet. Sodann passiert der Stoff noch vor dem Vulkanisieren einen Kalander, wodurch die Knoten des Stoffes geglättet werden und der Gummiüberzug einen gewissen Glanz erhält.

Die Vulkanisation der gummierten Stoffe kann auf zweierlei Arten geschehen, und zwar entweder in heißer Luft oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelchlorür. Die erste Art ist allgemein anwendbar und erfordert eine mit Schwefelzusatz versehene Mischung. Die Stoffe werden in Heizkammern, die mit heißer Luft gespeist sind und in denen die Luft in fortwährender Zirkulation gehalten wird, einer Temperatur von 130—150° C ausgesetzt. Die andere Art, bei Mischungen ohne Schwefelzusatz, erfordert folgende Einrichtung. In einem langen, schmalen, mit Bleiblech ausgeschlagenen Holztroge dreht sich leicht eine aus Buchsbaumholz gefertigte Walze, deren Durchmesser so bemessen ist, daß sie über den Rand des Troges hinausragt. Der Trog wird kurz vor dem Vulkanisieren mit der Schwefelkohlenstoff-Schwefelchlorürlösung, die aus einem bis zweieinhalb Teilen Schwefelchlorür und hundert Teilen Schwefelkohlenstoff besteht, gefüllt und der Stoff gleitet dann, straff gespannt, über die Walze hinweg, die so viel von der Flüssigkeit aus dem Troge mitnimmt, als gerade zur Vulkanisation der Gummischicht auf dem Stoffe erforderlich ist. Nach der Benetzung mit der Vulkanisierflüssigkeit wird der gummierte Stoff über eine Wärmetrommel geleitet, wodurch die Entfernung etwa gebildeter Nebenprodukte und des Lösungsmittels erzielt wird und schließlich durch eine Aufwickelvorrichtung aufgerollt. Die Holzwalze muß genau rund und spiegelglatt sein und darf sich im Gebrauch nicht verziehen, da der Stoff sonst ungleichmäßig benetzt und Flecke und Streifen erhalten würde. Neuerdings werden statt der hölzernen Walzen solche aus Porzellan und statt Holztröge auch Porzellantröge verwendet. Nach der Vulkanisation wird der Stoff zum Ausdünsten in einen gut ventilierten Raum gehängt. Zu beachten sind noch die äußerst giftigen Dämpfe der Vulkanisierflüssigkeit, besonders des Schwefelkohlenstoffs, der außerdem feuergefährlich ist. Es sind unbedingt besondere Vorsichtsmaßregeln und Ventilationseinrichtungen erforderlich[1].

Von besonderer Wichtigkeit sind die Farben der gummierten Stoffe. Viele gummierte Stoffe, meistens Betteinlagen, weniger Mäntel usw. kommen in den verschiedensten willkürlichen Farben im Handel vor. Diese Farben zeigen entweder ihren natürlichen matten Ton oder besitzen Hochglanz, oder endlich haben ein sammetartiges Äußere. Dieses verschiedene Aussehen wird mit denselben meist mineralischen Farbstoffen, die dem Gummi beigemischt und hauptsächlich durch verschiedenartiges Behandeln nach dem Gummieren oder Vulkanisieren hervorgerufen. Anders verhält es sich bei den doublierten Stoffen, bei diesen muß das Gewebe und nicht die Gummimischung derartig gefärbt sein, daß es die Farbe bei der Vulkanisation nicht verändert. Es trifft dieses hauptsächlich für die Ballonstoffe zu, die zum größten Teil zum Schutze gegen die zerstörende Wirkung der ultravioletten Strahlen gelb gefärbt sind. Betrachten wir nun zunächst das Verhalten der gefärbten Mischungen. Soll der natürliche Ton der Farbe erhalten bleiben und die Mischung kalt vulkanisiert werden, so verfährt man in folgender Weise. Der zu gummierende Stoff läuft von der Holzrolle, auf der er vorher sorgfältig und glatt aufgewickelt war, über die Gummiwalze der Spreadingmaschine unter dem Streichmesser, vor dem sich die mit Benzin zu einem Brei angerührte gefärbte Gummimischung befindet, hin, über eine lange mit Dampf geheizte Trockenplatte, damit das Benzin verdunstet und die Mischung trocknet. Alsdann gleitet der gummierte Stoff über eine Transporttrommel und wird schließlich wieder auf eine Holzrolle aufgewickelt, wobei man im letzten Moment noch ein Zwischenzeug von einer dritten Rolle einlaufen läßt. Sollte die Mischung dann an dem Zwischenzeug ankleben, wie hin und wieder vorkommen kann, so ist das ein Zeichen, daß die aufgestrichene Gummilösung nicht genügend trocken gewesen ist und muß diesem Übelstand entweder durch Verwendung einer trockeneren, also dickeren Gummilösung, oder durch kräftigeres, jedoch nicht zu starkes Erwärmen der Trockenplatte oder endlich durch einen ganz langsamen Gang der Maschine abgeholfen werden. Ein Zwischentuch benützt man jedoch nur während der ersten zwei oder drei Striche, mit dem letzten Strich wird die Gummierung in der Regel direkt hinter dem Streichmesser auf der Trockenplatte mit Talkum eingepudert. Dieses als Puder verwendete Talkum muß sehr fein sein, so daß es in sehr dünnen Schichten aufgetragen werden kann, damit der ursprüngliche Ton der Grundfarbe nicht allmählich abgestumpft wird.

(Schluß folgt.)

---

[1] Einzelheiten über Vulkanisation siehe Kunststoffe 1912, Nr. 11 S. 207—210 unter „Unfall- und Arbeitsschutz".

Ueber das Rektifizieren eines Nitrozellulose enthaltenden Alkohols.

Von Dr. H. Schwarz-Zürich.

Die Beobachtung, daß beim Destillieren eines nitrozellulosehaltigen Alkohols salpetrige Säure im Destillat auftaucht, verdient eine eingehendere Besprechung. Es fragt sich hier zu allernächst einmal, ob denn beim Destillieren eines solchen Alkohols eine Zersetzung der darin gequollenen oder gelösten Nitrozellulose oder ihrer Verunreinigungen stattfinde oder ob neben Nitrozellulose auch freie Säure im Alkohol auftrete. Und wenn dies der Fall, wo tritt die Säure zum ersten Male auf? Ist es nicht vielleicht in der Presse, wo durch den hohen Druck Spuren von Stickstoffsäuren aus den Faserschläuchen der Nitrozellulose herausgedrückt und von dem Alkohol abgeschwemmt werden könnten?

Die genauere Untersuchung zeigte aber, daß in der Azidität des Alkohols vor und nach dem Pressen kein Unterschied besteht. Ferner zeigte ein Laboratoriumsversuch, daß auch Waschalkohol beim Destillieren ein HNO_2 haltiges Destillat gab. Als Waschalkohol sei hier ein Alkohol bezeichnet, der entsteht, wenn wasserfeuchte Nitrozellulose zur Verdrängung der Feuchtigkeit mit Alkohol ausgewaschen wird. Ein solcher Waschalkohol gibt mit Diphenylamin ebenfalls Blaufärbung. Quantitative Bestimmungen zeigten im Liter Alkohol durchschnittlich 1,5—3 gr Nitrozellulose an.

Der Druck konnte als Urheber dieser sonderbaren Erscheinung nicht länger in Frage kommen und auch um freie salpetrige Säure konnte es sich nicht handeln.

Die salpetrige Säure tritt also nicht in freier Form irgendwo früher schon auf, sondern wird erst beim Destillieren in der Blase gebildet. Es drängt sich uns daher die Frage auf, ob wir von dem positiven Anfall der Reaktion auf salpetrige Säure im Destillat nicht auf die Existenz von Zellulosenitriten schließen dürfen? Eine Antwort darauf war nicht leicht, um so mehr, als die Existenz von Nitriten vielfach bestritten wird und wirklich Positives darüber in unserm ganzen deutschen Buchbestand nicht aufzufinden war. Um so gelegener kamen mir einige Bemerkungen in den C. r. 1910, 151, 716, woselbst P. Nicolardot und G. Chertier zum Studium veröffentlichten „Sur les éthers nitreux de la cellulose“. Sie fanden, daß Zellulosenitrite unter gewissen allerdings nicht näher bekannten Bedingungen beim Nitrieren von Baumwolle (und wohl auch von Papier) entstehen können. Ihre Existenz verrät sich leicht dadurch, daß bei N-bestimmungen mit dem Nitrometer niedrigere Resultate erhalten werden als nach der Schloesingschen Methode, weil die Nitrite durch Schwefelsäure sofort zerstört werden. Die von Nicolardot und Chertier studierten und durch Behandeln von Viskosezellulose mit Stickoxyden in Gegenwart von Salpetersäure erhaltenen Zellulosenitrite waren grün von Farbe, gelatinös im feuchten Zustande und spröde im trockenen. Sie waren unlöslich in Wasser und Alkohol, in Aether, Azeton, Chloroform und Aethylazetat. Sie verloren einen großen Teil ihres Stickstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch schneller in der Wärme, wobei sie sich in gelbe bröcklige und außerordentlich harte Produkte umwandelt. Wasser bewirkt Hydrolyse langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und vollständig nach 12 stündigem Kochen. Ein noch so lange dauernder Waschprozeß mit kaltem Wasser wird also solche Verunreinigungen der Nitrozellulose nicht immer vollständig zu entfernen imstande sein. Die Hydrolyse geht auch in der Kälte mit Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure vor sich, während Essigsäure diese Ester nur bei 50° C angreift und zwar nur zum Teil. Wichtig ist für den Zellulosefabrikanten noch, daß Methyl- und Aethylalkohol durch Zellulosenitrite zu Aldehyden und sogar Säuren oxydiert werden. Gegen die Annahme von Zellulosenitriten würde in unserm Falle nur die Löslichkeit in Alkohol sprechen, ein Argument, das aber infolge seiner außerordentlichen Bedingtheit nur wenig ins Gewicht fallen kann. Ueber die Löslichkeit bemerken die beiden Autoren in ihrer Originalarbeit nur folgendes: Die Zellulosenitrate sind löslich in Azeton und können daher von den Zellulosenitriten getrennt werden, da letztere darin nicht löslich sind. Diese Verbindungen verhalten sich, wenn einmal von den Zellulosenitraten befreit, wirklich wie Ester der salpetrigen Säure, indem sie mit Alkalien verseift, Alkalinitrit liefern, das in Form von Kobaltkaliumnitrit z. B. leicht niedergeschlagen werden kann. Ihr Stickstoffgehalt beträgt im Maximum $2^1/_2$%.

Die Erkenntnisse in dieser Hinsicht stehen in enger Beziehung zu den Fortschritten der Analyse des Alkohols, deren Methoden für den Zellulosechemiker von großer Bedeutung sind. Es zeigt sich nach beim Analysieren der Alkohole, daß die Schwierigkeiten um so größer werden, je tiefer man in Einzelheiten eindringen will. Die Untersuchung eines Alkohols wird um so problematischer, je mehr fremde Stoffe in diesem Alkohol als Beimengungen sich zusammenfinden. Die Gegenwart von HNO_2 wirkt z. B. störend auf den Aldehydnachweis, die Gegenwart von gelösten Nitrozellulose wirkt störend auf die Bestimmung von HNO_2, auch sind Titrationen im allgemeinen unsicher, weil eben Alkohol die Empfindlichkeit der Indikatoren stark beeinträchtigt. Das gleiche gilt von Azeton und andern organischen Substanzen. Aus diesen Gründen seien die wichtigsten der zur Anwendung gelangten Methoden hier ausführlicher wiedergegeben.

Nachweis von HNO_2 im Alkohol. Etwas Jodkalilösung wird mit gelöster Stärke versetzt u. mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Wenn nun HNO_2 anwesend ist, so entsteht beim Zufügen des Alkohols intensive Blaufärbung.

Bestimmung der freien Säure. 50 cc. Alkohol und 50 cc. Wasser werden am Rückflußkühler 20 Minuten lang gekocht, um die Kohlensäure auszutreiben. Man versetzt mit Phenolphtalein und titriert mit $NaOH\left(\frac{n}{10}\right)$.

Ein Tropfen genügt:	neutral
bei 0,6 cc.	fast neutral
bei 0,3 cc.	deutlich sauer

Der ganz frische Gebrauchsalkohol erwies sich stets als neutral, enthielt aber Spuren von Aldehyd. Bemerkt sei hier, daß Alkohol, der nicht gekocht wird, für je 50 cc 0,5—0,8 cc $NaOH\left(\frac{n}{10}\right)$ benötigt. Jeder reine Alkohol verhält sich so. Um sichere und übereinstimmende Resultate zu erhalten, muß die Kohlensäure durch Aufkochen erst vertrieben werden. Bei so behandelten Alkoholen pflegt aber die einmal eingetretene Rosafärbung an der Luft schnell wieder zu verschwinden, offenbar weil die Kohlensäureabsorption wieder beginnt. Dieses Umschlagen der Farbe dauert so lange an, bis die Absorption von Kohlensäure aus der Luft ihr Ende erreicht hat.

Ganz anders aber verhält sich der Preßalkohol. Hier werden nur gut übereinstimmende Resultate erhalten, wenn nicht gekocht wird und zwar benötigte man da für

$$\text{je 50 cc Alkohol} \longrightarrow 0{,}65 \text{ cc. } NaOH\left(\frac{n}{10}\right)$$

Wurde der Preßalkohol zur Austreibung der Kohlensäure vorher gekocht, so erhielt man einmal bei der Titrierung 1,35 cc, ein anderesmal 0,8 cc., dann 1,8 cc usw., kurz die verschiedensten Resultate. Dies schien darauf hinzudeuten, daß beim Kochen des Preßalkohols die in ihm gelöste Nitrozellulose sich allmählich zersetzt und Säure frei werden läßt.

Diese Vermutung erhielt ihre Bestätigung durch folgende Versuchsanordnung:

200 cc. Preßalkohol wurden mit Wasser verdünnt und in einem Kolben mit Phenolphthalein versetzt, mit NaOH (Umschlagsfärbung) neutralisiert und sodann mit einem Liebigschen Kühler verbunden. Der Stopfen des Destillierkolbens enthielt außer einem Loch für diesen Kühler ein solches für das Thermometer, ein drittes für die Burette, die mit Destinatronlauge gefüllt wurde. Das Alkohol wurde nun erhitzt, sobald auch begann die rote Farbe zu verschwinden und es wurde nun von der Burette aus so viel NaOH zugesetzt, um die fortwährend entstehende Säure sofort zu neutralisieren. Es wurde darauf geachtet, daß nie die rote Farbe ganz verschwand. Bis innerhalb des Kolbeninhalts Sieden gekommen war, mußten 6,7 cc NaOH zugefügt werden. Eine erst nach dem Kochen bleibende beständige Rosafärbung trat erst ein, nachdem 39 cc. NaOH zugefügt worden waren.

Das Destillat blieb frei von Säure. Die Titration ergab einen Verbrauch von 0,1 cc. Natronlauge. Auch gab Diphenylamin keine Blaufärbung.

Dieser Versuch zeigte deutlich, daß bei der Destillation fortwährend Säure abgespalten wird. Die Abspaltung erreicht ihr Ende, bevor aller Alkohol überdestilliert ist. Ein großer Teil der im Alkohol gelösten Nitrozellulose ist also nicht zersetzlich. Solch unzersetzte Nitrozellulose findet sich in der Tat in jedem Destillationsrückstande in ziemlich beträchtlicher Menge vor und es kann diese mit konzentriertem Alkali behandelt werden, ohne daß Stickoxyde entweichen. Die alkohollösliche Nitrozellulose stellt daher keinen einheitlichen Typus dar, sondern enthält selbst wieder Verunreinigungen von leicht zersetzlicher Natur, die sich vielleicht einmal als Zellulosenitrite erweisen könnten. Unser Versuch sprach auch für die Möglichkeit, schon bei einmaligem Destillieren den Alkohol frei von Stickoxyden zu bekommen. Nur war diese Methode im großen nicht durchführbar. Das Neutralisationsmittel konnte ja nicht nach und nach eingeführt werden, sondern mußte schon von Anfang an in einem gehörigen Ueberschuß dazu gegeben werden. Ein solcher Zusatz erweist sich als unbedingt nötig. Denn ein Versuch, den Preßalkohol ohne diesen im großen zu destillieren, hatte zur Folge, daß die Kupferwände des Destillierapparates angegriffen wurden. Der Rückstand war ganz blau. Ein gehöriger Zusatz von Soda vor Beginn der Destillation half aber dem Uebel ein für allemal ab. Bei dieser Art der Destillation war uns auffallend, daß anfangs ein stark HNO_2-haltiges Destillat überlief, das aber zusehends in seinem HNO_2-gehalt abnahm. Offenbar ist die Zersetzung eine spontanere, wenn Alkali im Ueberschuß vorhanden ist. Die Dämpfe treten ungehindert ins Freie und erfüllen den Apparat im Nu, so daß immer eine gewisse Zeit verstreichen muß, bis die Atmosphäre des Apparates von diesen Dämpfen gesäubert ist.

Da die bisher angewandten Neutralisationsmittel immer einen Teil der Stickoxyde frei in die Atmosphäre des Apparates treten ließen, so wurden andere Mittel versucht. Ammoniak konnte natürlich nicht in Betracht kommen, aus Korrosionsgefahr für die Kupferwände des Destillationsapparates. Um so stärker wandte sich unser Interesse seinen Derivaten zu. Ein erster Versuch galt dem Anilin, das als primäres Amin die Eigenschaft haben mußte, sich mit HNO_2 direkt zu vereinigen unter Bildung diazoähnlicher Verbindungen, die als Zwischenprodukte vorübergehend auftreten und schnell Gelegenheit finden sollten, mit Zersetzungsprodukten in harmlose Substanzen überzugehen.

1. Destillation mit Anilin.

500 cc. Preßalkohol wurden mit reinem Anilin destilliert. Bei Anwendung von 3 cc. zeigte es sich, daß 80% Ausbeute gewonnen werden können an Alkohol, der frei ist von Anilin, Phenol und HNO_2. Der Siedepunkt des Anilins liegt bei 183°, aber es verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen, weshalb gegen Ende der Destillation leicht etwas Anilin übergehen kann, wenn nicht aufgepaßt wird.

Der Prozeß ist folgender: Es entstehen zunächst Diazokörper ganz nach und nach, weil ja auch die HNO_2 allmählich entsteht:

$$C_6H_5-NH_2 + ONOH = H_2O + C_6H_5-N=N-OH$$

Diazobenzol

Diazobenzol ist aber sehr unbeständig, spaltet N ab und liefert als Zwischenprodukte Phenole, teils welche die Diazolösung sich zersetzend kuppelt, im Sinne folgender Reaktion:

$$C_6H_5-N=N-OH + H-C_6H_4-OH = H_2O + C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$$

Oxyazobenzol.

Dies sind gelbbraune Farbstoffe, welche dem Alkoholrückstande in der Destillationsblase eine außerordentlich intensive Farbe verleihen. Da

Erstens dadurch ein reinliches Entleeren der Destillationsblase nicht möglich war,

Zweitens die als Zwischenprodukte entstehenden Diazokörper — obschon in starker Verdünnung — etwelche Besorgnis beim Destillieren im Großen erregt und

Drittens das Uebergehen von Anilin im Großen nicht ganz vermieden werden konnte, so schien es so gut, andere Mittel zu versuchen. Um das Hauptbedenken (Punkt II) zu zerstören, wurde an die Verwendung von Di-aminen gedacht.

2. Destillation mit Phenylendiamin.

o-Diamine zeigen Nitriten resp. salpetriger Säure gegenüber ein ganz charakteristisches Verhalten:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + ONOH = 2\,H_2O + C_6H_4\langle N{=}N{-}NH\rangle \quad \text{Azimide.}$$

Es entstehen Azimide, farblose, äußerst beständige Substanzen, welche Kochen mit Säuren und Alkalien oder Erhitzen auf hohe Temperaturen ohne Zersetzung vertragen und demnach von den leicht veränderlichen Diazoverbindungen, die wir bei der Destillation mit Anilin erhalten, völlig verschieden sind.

Die Diamine erschienen um so empfehlenswerter und Erfolg versprechender, als sie gleichzeitig auch auf die Aldehyde einzuwirken vermögen:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,OHC-CH_3 = 2\,H_2O + C_6H_4(N=CH-CH_3)_2 \rightarrow C_6H_4\langle N{=}C(CH_3){-}N(CH_2{-}CH_3)\rangle \quad \text{Aldehydine.}$$

Es entstehen Aldehydine, die auch durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht gespalten werden und auch wieder sehr beständige Körper repräsentieren. o-Phenylendiamin gab im kleinen sehr gute Resultate, indem das Destillat weder auf HNO_2 noch auf Aldehyde mehr reagierte. Für technische Zwecke war es uns aber zu wenig leicht zugänglich, weshalb wir uns genötigt sahen, Experimente mit dem billigeren m-Phenylendiamin auszuführen, das ja ebenfalls schon als äußerst empfindliches Reagens auf HNO_2 bekannt ist. Als wahrscheinlich wurden, wie beim Anilin, Körper von tiefbrauner Farbe und ausgeprägtem Farbstoffcharakter im Rückstand erhalten, Farbstoffe von der Art des Bismarckbraunes:

$$H_2N-C_6H_4-NH_2 + ONOH = H_2N-C_6H_4-N=N-OH + H-C_6H_3(NH_2)-CH_3$$

$$H_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_3(NH_2)-NH_2$$

Und auch hier können Spuren des Neutralisationsmittels in das Destillat übergehen, was sich bei diesem Mittel in besonders unangenehmer Weise dadurch kundgibt, daß der überdestillierte Alkohol von ganz farblos nach einigen Tagen eben gelb wird.

Das nächste war ein Versuch mit Kaliumpermanganat. Daß dies nicht längst früher geschehen, lag in der Ueberlegung, daß ein so energisches Oxydationsmittel eine partielle Oxydation des Alkohols bewirken werde und daß durch deren Verunreinigungen die Löslichkeit der Nitrozellulose schädlich beeinflußt werden könnte.

3. Destillation mit $KMnO_4$

Wird reiner Alkohol in neutralem oder alkalischem Zustande mit $KMnO_4$-lösung versetzt, so entfärbt sich diese schnell und scheidet einen schwarzbraunen Niederschlag ab. So verbrauchten 250 cc reinen Alkohols mehr als 15 cc $KMnO_4$-Dezinormallösung in der Siedehitze zu entfärben. Sicherlich wird mit dem Alkohol etwas vorgehen. Eine Oxydation zu Aldehyd ist zunächst zu erwarten.

Um darüber genaueres zu erfahren, wurde ein HNO_3-haltiger Alkohol, der nach ammoniakalischer Silberlösung zu reduzieren vermochte, mit Permanganatlösung versetzt und destilliert. Das Destillat erwies sich als frei von HNO_3, ammoniakalische Silberlösung wurde nicht mehr reduziert und auch Spuren anderer Säuren waren nicht vorhanden.

Bei der großen Reaktionsfähigkeit der Aldehyde sind natürlich verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Sicher ist nur, daß die Aldehyde vorübergehend als Zwischenprodukte auftreten.

1. Azetaldehyd, der fast immer als Verunreinigung im Alkohol vorhanden ist, und meist erst im Destillierapparat durch Berührung der Spiritusdämpfe mit Luft entsteht, vereinigt sich im Augenblick seiner Entstehung mit Alkohol sehr leicht bei Gegenwart von Oxydationsmitteln und bei Siedetemperatur des Alkohols zu Azetalen $CH_3-CH\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$, welche gegen wässrige Alkalien bei Siedetemperatur beständig sind, und deren Siedepunkt bei 104° liegt. Das Destillat kann Azetale enthalten unter Umständen.

2. Auch können Aldehyde sich weiter zu Essigsäure oxydieren, die wiederum mit Alkohol sich zu Essigsäureester vereinigen, deren Siedepunkt bei 77° C. liegt. Das Destillat kann Essigsäure oder Essigsäureester enthalten.

3. Es können sich aber auch Kondensationen abspielen, insbesondere die Aldolkondensation, die leicht in alkalischer Lösung vor sich geht und deren Produkte selbst wieder sehr reaktionsfähig sind.

4. Man könnte erwarten, daß bei Gegenwart von HNO_3 und Alkohol etc. bei Siedehitze Aldehyde sich oxydieren oder wenigstens nicht unbeständig sein sollten. Ich muß diese Frage offen lassen; will aber mit kurz darauf hinweisen, daß nach den Erfahrungen des „Schweiz. Vereins analyt. Chemiker"[*]) zum

Nachweis von Aldehyd

a) für alle Fälle, in denen das Versuchsobjekt keine unbegrenzten Säuren enthält, sich am besten die Reaktion von Windisch eignet, während

b) für alle Fälle, in denen das Versuchsobjekt [illegible] Säuren enthält, genannte Autorstelle die Reaktion mit schwefligsaurem Fuchsin empfiehlt.

Wenn die Destillation eines Prefalkohols mit $KMnO_4$ im Großen vorgenommen wird, so bleibt als Rückstand ein braunes, schmieriges Produkt, das beim Erkalten hart wird. Die Oberfläche ist dann schleifig geblättert und glänzt wie Seide. Die Masse ist am ehesten mit Feuerschwamm zu vergleichen, sie ist aber spröde und brüchig. Ihre ganze Struktur ist unbeständig, die Farbe korkbraun. In Azeton fast vollständig löslich; Reaktion neutral; Stickstoffgehalt 8,16%.

Da mit chemischen Mitteln ein einwandfreies Resultat nicht zu erreichen war, so wurde die Destillation noch mit einem Mittel versucht, von dem eine mehr physikalische Wirkungsweise erwartet werden konnte.

4. Destillation mit Holzkohle.

Es zeigte sich aber auch hier, daß ein mit Holzkohle behandelter Alkohol aldehydreicher wird. Es sind also auch hier chemische Vorgänge nicht ausgeschlossen. Die Oxydation geschieht sicher nur durch den in der Holzkohle eingeschlossenen und verdichteten Luftsauerstoff. Man müßte aber, um diese Oxydation zu verhindern, die Kohle erst sorgfältig von Luft befreien. Dies könnte geschehen durch Ausdämpfen bei 1—2 Atmosphären oder mit überhitztem Wasserdampf von 300—400°. So muß wird tatsächlich in der Praxis gebrauchte Holzkohle wieder belebt.

In Alkoholfabrikanten herrscht die Ansicht, daß der Aldehydgehalt der mit Holzkohle behandelten Sprite nur unerheblich größer ist als der nicht behandelten, wenn derselbe an sich schon niedrig war, während bei aldehydreicheren Spriten eine Filtration mit Holzkohle eine Abnahme des Aldehydgehalts bewirkt.

Aber auch die salpetrige Säure wird nicht vollkommen absorbiert. Um eine vollständige Absorption zu erreichen, müßte man sehr viel Holzkohlenpulver anwenden oder aber am Rückflußkühler eine Zeit lang kochen, was aber im Großen nicht anging.

Daß die Absorption so schlecht ausfiel, war wohl eine Folge der ungeeigneten Qualität der verwendeten Holzkohle. Eine gut absorbierende Kohle soll aus weichem, harzfreiem Holz bestehen. Sie soll möglichst leicht und porös und frisch ausgeglüht sein, in luftverschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, um Gewichtszunahme zu vermeiden. Eine solche Kohle war für meine Versuche nicht aufzutreiben. Die in Japan im Handel befindliche Kohle ist eine Hartholzkohle, die sich ihrer zweckfremden Eigenschaften wegen als Feuerungs- und Heizmittel dort einer ungemeinen Popularität erfreut. Für meine chemischen Zwecke war sie unbrauchbar. Ich sah mich genötigt, meine Versuche mit halbem Wege abzubrechen, da eine Weichholzkohle, wie mir versichert wurde, dort nicht erhältlich war.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die gelatinöse Masse, die beim Alkohol-Verdrängungsprozeß in der Presse gelegentlich auftritt, besteht zum Teil aus „gequollener", zum Teil aus „gelöster" Nitrozellulose.

2. Wenn der Alkohol nach erfolgter Destillation Essigsäure oder salpetrige Säure enthält, so rührt dies von der Zersetzung gewisser Verunreinigungen der im Alkohol gelöst gewesenen Nitrozellulose her.

3. Es ist möglich, daß es sich dabei um Zellulosenitrite handelt. Auf jeden Fall sind es Verunreinigungen der Nitrozellulose, die durch den Kaltwasser-Waschprozeß allein nicht vollständig entfernt werden können.

4. Die Entwässerung der Nitrozellulose durch Alkohol bedeutet so auch eine Art Stabilisation des behandelten Materials.

5. Die Versuche, mit chemischen Neutralisationsmitteln schon nach einmaliger Destillation ein säurefreies Destillat zu erhalten, haben zu keinem einwandfreien Resultat geführt.

6. Trotz aller Neutralisationsmittel entweicht bei der Zersetzung der Nitrozellulose ein Teil der Stickoxyde. Diese werden im Destillationsapparat von den Alkoholdämpfen mit fortgerissen und bei der Kondensation der letzteren in die Vorlage niedergeschlagen, so daß das säurehaltige Destillat erst neutralisiert und dann noch einmal destilliert werden muß.

7. Durch Zusätze wird die Löslichkeit einer Nitrozellulose stark beeinflußt.

8. Da sich jedoch nicht ermessen läßt, welche Wirkungen auf die Alkohollöslichkeit der Nitrozellulose bei späterer Verwendung des rektifizierten Alkohols die in diesen übergegangenen Teile der verwendeten Neutralisationsmittel und ihrer Reaktionsprodukte hervorbringen können, so empfiehlt es sich, der Ueberwachung des Trockenprozesses sowie der Rektifizierung des Alkohols ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

[*]) in der „Lebensmittelbuch" 1909. Bern

Die Fällbäder für die Herstellung von Viskoseseide.

Von Dr. Karl Süvern, Berlin-Lichterfelde.

[1] Die nachfolgenden Zeilen bilden die Fortsetzung einer Arbeit, die in dieser Zeitschrift im Jahrgang 1912, Seite 444—446 veröffentlicht ist. Bei dem großen Interesse, welches das Viskoseseide noch entgegengebracht wird und bei den nicht immer klar zu Tage tretenden Unterschieden zwischen den einzelnen bekannt werdenden Verfahren dürfte eine Zusammenstellung wie die nachstehende unseren Lesern willkommen sein.

Laufende Nummer	Name und Ort	Patente	Inhalt
31	Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft, Radebeul.	Franz. Patent Nr. 448 465, belg. Patent Nr. 247 152, schweiz. Patent Nr. 60 741	Zellulosexanthogenat vom Reifeheitsgrad C[8] bis C[12] das man durch Stehenlassen gereinigter Viskose bei 15° C, während etwa 72 Stunden erhält wird mit wässrigen Lösungen von Säuren oder Salzlösungen, die mit einer beträchtlichen Säure versetzt sind, bei Temperaturen bis 50° C. gefällt; Fällbad besteht z. B. aus gesättigter Natriumsulfatlösung, die mit 3% Schwefelsäure oder 3% Salzsäure versetzt ist, oder aus gesättigter Kochsalzlösung, die mit Essig- oder Ameisensäure versetzt ist.
32	Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft, Radebeul.	Franz. Patent Nr. 448 536, brit. Patent 22836/1912 belg. Patent Nr. 250 177 schweiz. Patent Nr. 61 388.	Mit einem ersten Bade aus stärkeren, verdünnten Säuren wie Schwefelsäure, Salz- oder Phosphorsäure wird ein wasserlöslicher Faden gefällt, der durch Behandlung mit z. B. Schwefelsäure von 4—10% in einem zweiten Bade in einen unlöslichen Faden übergeführt wird. Das zweite Bad kann auch aus Salzlösung, z. B. von Kochsalz, Natriumsulfat oder Bisulfat bestehen, der u. U. Mineralsäure zugesetzt ist. Das zweite Bad kann auch wegfallen, dann muß aus dem ersten Bad soviel Säure oder dergl. aufgenommen sein, daß das Alkali der Fadens allmählich neutralisiert und der Faden unlöslich wird.
33	Antoine Bolsano.	Franz. Patent Nr. 15 655, Zus. z. 438 490, r. Kunststoffe 1917 S. 445, Nr. 26.	Als erstes Bad wird Ammoniumsulfat verwendet und als zweites Bad Salzsäure. Man kann das zweite Bad auch weglassen und mit einer Mischung von Säure und Salz arbeiten. Oder man arbeitet mit einer Mischung aus Salzsäure und Natriumbisulfat. Oder man benutzt zwei ähnliche Bäder nach einander.
34	F. Girard Lyon.	Belg. Patent Nr. 217 990.	Die rohe Viskose wird in ein erhitztes Metallsalzbad eingebracht, das gebildete Zellulosexanthogenat wird in ein saures Bad gebracht.
35	Fr. Küttner Pirna und F. Girard Lyon.	Belg. Patent Nr. 248 194	Als Fällbad wird ein Gemisch von Salzlösungen und Säuren benutzt.
36	Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft Radebeul.	Franz. Patent Nr. 451 156, belg. Patent Nr. 251 869 brit. Patent Nr. 27 732/1913	Viskoselösungen, denen geringe Mengen Ammoniak zugesetzt sind, oder in denen ein Teil des zur Herstellung dienenden Aetzalkalis durch Ammoniak ersetzt ist, werden durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Auch konzentrierte Salzlösungen in Gegenwart oder Abwesenheit von freier Säure dienen als Fällmittel.
37	Fr. Küttner Pirna.	Franz. Patent Nr. 151 276, brit. Patent Nr. 27 871/1913 belg. Patent Nr. 251 829.	Heißes Fällbad aus fast gesättigter Lösung von Natriumsulfat und Natriumbisulfit, z. B. auf 50° C. erhitztes Bad aus 27% Natriumbisulfat und 17% Natriumsulfat. Die Fäden läßt man nach dem Fällen in einer wässerigen sauren Flüssigkeit rotieren z. B. verdünnter Bisulfatlösung von etwa 7%.
38	Fr. Küttner Pirna.	Franz. Patent Nr. 451 159 belg. Patent Nr. 253 129.	Nach dem Fällen in einem Ammonsalzbade läßt man in einem zweiten Bade rotieren welches aus einer wässerigen sauren Salzlösung, besonders Natriumbisulfat, besteht. Als zweites Bad kann auch eine beliebige organische Säure benutzt werden.
39	C. Shragar und R. D. Lance	Franz. Patent Nr. 453 457.	Mit Metallresinaten besonders Zink- oder Magnesiumresinat versetzte Viskose wird in üblicher Weise versponnen.
40	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld.	Franz. Patent Nr. 454 311 brit. Patent Nr. 2 993/1913, belg. Patent Nr. 253 884	Lösungen von Säuren, deren Natronsalze sei löslich sind, z. B. Milchsäure oder Glykolsäure werden zusammen mit Lösungen ihrer Natronsalze verwendet. Das Fällbad besteht z. B. aus 1 Liter gesättigter Natriumlaktatlösung und 115 g Milchsäure und wird bei 25—40° angewendet.
41	L. Ledue H. Jeanneret und Société anonyme des Soieries de Maransart.	Franz. Patent Nr. 454 661 belg. Patent Nr. 253 637	Das Fällbad besteht aus anderen Salzen als Ammoniaksalz und einer anderen starken Säure als Schwefelsäure, z. B. 9 Liter konzentrierter Kochsalzlösung und 1 Liter konzentrierter Salzsäure. Statt des Kochsalzes können alle löslichen Alkalisalze verwendet werden, auch Erdalkali- und Schwermetallsalze. Das Fällbad wird nur schwach erhitzt. Durchziehen der Fäden durch ein zweites Bad derselben Zusammensetzung entfernt die Verunreinigungen von den Fäden.
42	J.-E. Sauandenberger Thaon les Vosges (Frankr.)	Franz. Patent Nr. 457 633.	Als Koagulierungsmittel wird Kohlensäure, z. B. Feuergase verwendet. Das ausgeschiedene Xanthat wird durch Dämpfen regeneriert.
43	Fr. Steimmig	Franz. Patent Nr. 458 175.	Das Fällbad besteht aus Lösungen neutraler Salze mit einer gewissen Menge Ammoniaksalz, z. B. aus einer konzentrierten Kochsalzlösung mit 10% Ammoniumsulfat. Das Bad bleibt dauernd alkalisch. Auch Glaubersalz, Chlormagnesium oder Chlorkalzium können als neutrale Salze verwendet werden. Reduzierende Salze oder Oxydationsmittel können zugesetzt werden.
44	B. Borzykowski, Charlottenburg.	Brit. Patent Nr. 13 990/1913	Bädern aus Alkalichloriden, Sulfaten oder dergl. in neutralen oder sauren Lösungen werden organische Nitrosobasen wie Nitrosodimethyl- oder -diäthylanilin zugesetzt. Ein Bad besteht z. B. aus 11 Teilen Kochsalz, 100 Teilen Wasser, 15 Teilen Ammoniumsulfat und 0,3 Teilen p-Nitrosodiäthylanilin. Die Fäden werden nachbehandelt mit Ammoniumsulfat- und Natriumsulfitlösung.

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen)

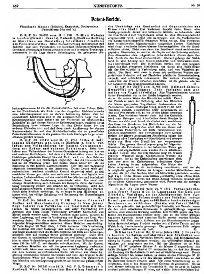
Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch-Berlin. (Fortsetzung.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Karl Schaeffer in Aussig a. E.	D. R.-Patent Nr. 193637 (11. V. 06.) und Nr. 200102 (18. X. 07.), österr. Patent Nr. 53410	Gemisch von Antimonoxysulfid od. einem trocknenden Öl, welchem noch Wachs, Ceresin, Paraffin u. dgl. zugesetzt. Tränkungsmittel für Isolierhüllen von elektrischen Leitungsdrähten.
Dr. K. Traisser in Langen (Hessen)	D. R.-Patent Nr. 197 [illegible] (30. II. 06.)	Sulfitzelluloseablaugen werden mit Säuren und mit Aldehyden unter Druck behandelt = Isoliermasse.
Vaterl. Akkt. Nachf. in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 199 [illegible] (16. IV. 07.), österr. Patent Nr. [illegible]	Holzkohlenstückchen in Blatt- oder Spanform werden mit einem Bindemittel zusammengepreßt.
F. Katha	D. R.-Patente Nr. 201 [illegible] und Nr. 215 215	Frisch gefälltes oder getrocknetes Kasein wird mit konzentrierten Schwefelsäure oder Erdalkalichloriden, Zinkchloriden od. Schwermetallchloriden zu einem zähen Schleim erweicht; der ausgewaschenen und unter Zumischung von Wachs, Glyzerin oder Alkoholen gepreßt und mit Formaldehyd gehärtet wird = Hartgummiersatz.
Chem. Fabrik Liegnitz Meurer & Co. in Liegnitz	D. R.-Patent Nr. 203 466 (31. II. 07.)	Palmen Öl (Leinöl) wird unter Zusatz von verteilteren Magnesium oder Eisen in feinst verteilter Form erhitzt = Isolierstoff.
Dr. K. Traisser in Langen (Hessen)	D. R.-Patent Nr. 203 133 (4. V. 07.), Zusatz zu Patent Nr. 142 145	Das mit Säuren oder Aldehyden oder beiden aus Sulfitzelluloseablaugen erhaltene Produkt wird entwässert und unter Minderdruck erhitzt = Isoliermasse.
Ludwig Grote in London	D. R.-Patent Nr. 215 652 (5. IX. 07.)	Gerbsäurehaltige Kohlenwasserstoffe, Pech und Füllmittel werden mit mit Schwefelchloriden vorbehandelter Seide vermischt = Hartgummiersatz.
Kabelwerk Rheydt A. G. in Rheydt	D. R.-Patent Nr. 211 [illegible] (8. XI. 08.)	Gemenge von vulkanisiertem od. hanfartigem Bindematerial mit einem Sauerstoff aufnehmenden Öl = Isoliermaterial.
Classen & Stiad in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 228 1 [illegible] (25. III. 09.)	Wasser, Erde (od. Kieselgur), Kreide, Kernsteinsäure, Silikatsulfit, Mangansulfat, Glyzerin u. event. Litharge werden bei gew. Temp. mit einem erhitzten Gemenge von Schmieröle u. Leinöl zusammengebracht = Wachsähnliche Isoliermasse.
Georg Heinrich Friedrich Pape in Hemelingen b. Bremen	D. R.-Patent Nr. 227 [illegible] (20. XII. 08.)	Hochmoortorf (Torfmehl, Torfstreu) wird mit Pech von hoher oder asbestähnlichen Stoffen innig durchgearbeitet. Das fertige Produkt, die Torfwolle, eignet sich als Isolierware.
Sally Lissauer in Schöneberg-Berlin	D. R.-Patent Nr. 228 766 (22. VI. 09.)	Kieselgur, wolframsaures u. phosphorsaures Natrium, Quarzit sowie Wasserglas und Asphalt innig gemischt = Isoliermaterial.
Max Walther in Köln a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 241 [illegible] (3. III. 09.)	Asbest, Talkum, Graphit, Kompositionsmetallsulfid, [illegible] Farben u. Öle werden hoch erhitzt = Dichtungsmaterial.
Fabian Cremer in Amsterdam	D. R.-Patent Nr. 242 [illegible] (6. III. 09.)	Durch Erhitzen gereinigter Asphalt wird bei einer oberhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur mit Petroleum, Terpentinöl, Alkali, Harz u. ungesättigten (oxydierten) Öl gemischt und mit Schwefel vulkanisiert = Elastisches Isoliermaterial.
Rudolf Geiser & Co. in Frankfurt a. M. und Metall- und Isolier-Werke G. m. b. H.	D. R.-Patent Nr. 229 757 (27. I. 10.)	Eine lederartige Masse wird aus Gummiabfällen mit einem geeigneten Öl hergestellt, dann der Lehm mit Füllstoffen (Schlämmkreide, Ladermehl usw.) und Öl mit Schwefel gemischt und vulkanisiert, alsdann mit Kautschukabfällen (Guttapercha, Crepe, Balata), Harzen, Wachsen und Schwefel gemischt und das Ganze nochmals vulkanisiert = Hartgummiersatz.
Alliance A. Maglaughlin in Coldwater (Mich.)	Amerik. Patent Nr. 163 [illegible]	Gemisch von Kohlenteer, Harz, Kohle u. Kautschuk = Isoliermasse.
Edgar Eisenkeil in Hoboken	Amerik. Patent Nr. 277 [illegible]	Gemisch von Harz od. Lack, Asphalt, Kohlenteer od. Pech, Holzkohlenpulver und Kieselgur = Isoliermasse.
John van Winkel und Peter Connolly in Jersey	Amerik. Patent Nr. 228 [illegible]	Gemisch von Teer, Pech, Talg und Pottasche = Isoliermasse.
Thomas J. Massett in Reading (Mass.)	Amerik. Patent Nr. 243 743	Gemisch von Kautschuk, Graphit und Antimonsulphid = Isoliermasse.
F. W. Schamshage in New York	Amerik. Patent Nr. 251 475	Gemisch von Leim, Mastix, Dextrin, Asbest, Chromalaun, Eisenchlorid, mit Glyzerin = Isoliermasse.
W. C. Callender in London	Amerik. Patent Nr. 264 [illegible]	Asphalt oder Bitumen, Kautschuk oder Rückstand eines ungesättigten Öles u. Schwefel werden im Gemisch vulkanisiert = Isoliermasse.
S. S. Waring und J. H. Hyde in New York	Amerik. Patent Nr. 267 [illegible]	Destillate aus Petroleumrückständen außer Paraffin werden gemischt mit Ton, Pfeifen u. dgl. = Isoliermasse.
S. S. Waring in Pittsburg	Amerik. Patent Nr. 267 [illegible] (10 351)	Flüss. Petroleumdestillate werden mit harzigen oder bituminösen Substanzen gemischt und mit Ton, Kalk, Pfeifen u. dgl. = Isoliermasse.
John F. Martin in Chicago	Amerik. Patent Nr. 274 [illegible]	Gemisch von Marmorstaub, Gips und Leim = Isoliermasse.
John Graham in Paterson (N. J.)	Amerik. Patent Nr. 278 [illegible] und Nr. 281 717	Gemisch von Harz mit Kalk oder einem natürl. Magnesiumsilikat (Talk, Seifenstein) = Isoliermassen.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
John F. Merrill in Chicago	Amerik. Patent Nr 282914	Gemisch von Asphalt und Marmorstaub = Isoliermasse
J. M. Hemmill in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 286 923	Gemisch von mineralischer Pflpe, Mehl und faserigem Stoff = Isoliermaterial
John Dreirus in Paterson (N. J.)	Amerik. Patent Nr 298 214	Gemisch von kaustischem oder hydratisiertem Kalk und Harz = Isoliermasse.
John Greirus in Paterson (N. J.)	Amerik. Patent Nr 298 711	Gemisch von Marmor mit Harz und ev. Asbest = Isoliermasse
J. H. Page in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 397 136	Gemisch von Eisenoxyd und Glycerin = Isoliermasse.
D. H. Dorsett in Chicago	Amerik. Patent Nr 300 073	Gemisch von Schiefererde, Paraffin, Sand u. Kohlenstaub und Asche = Isoliermasse.
W. S. Grubb in Hersbee (Wis.)	Amerik. Patent Nr 302 453	Gemisch von Kaolin, Öle, Kalk, Haare und Jute sowie Wasser = Isoliermasse.
J. S. Errens in Berlin (N. J.)	Amerik. Patent Nr 402 835	Gemisch von Holzfaser, Hornblende, Flachs oder Jute und Weizenmehl = Isoliermasse.
Ch. O. Merkel in Milwaukee (Wis.)	Amerik. Patent Nr 304 030	Gemisch von Eiskessel, Kopalharz und pulverisiertem Schiefer = Isoliermasse.
J. A. Fleming in London	Amerik. Patent Nr 419 084	Vegetabilische Fasern (Holz) werden fein zerkleinert, getrocknet und imprägniert mit einem Gemisch von geschmolzenem Bitumen oder Asphalt mit Magnesiumsilikat, Kalziumsilikat, Eisensilikat od. Tonerdesilikat und Harz = Isoliermasse.
J. E. Williams in Fremery (Oakland)	Amerik. Patent Nr 17 846 (335,495)	Gemisch von Guttapercha, Kautschuk, Kolophonium, Dammarharz, Paraffin und Kreide = Isoliermasse.
E. D. Kendall in Brooklyn	Amerik. Patent Nr 339 781	Gemisch von Wachspalmen, Chicle, Schellack u. Öl = Isoliermasse.
J. Portirell in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 344 833	Leinöl, Eisenoxyd, Bleioxyd, Terpentin, Kopal und Sandarak gemischt = Isoliermasse.
E. Alexander in Washington	Amerik. Patent Nr 351 611	Mineralwolle oder Glasfasern und Zement oder Kaolin oder Kieselgur werden mit Asphalt, Petroleumrückstand oder dgl. gemischt = Isoliermasse
H. W. Merrill in Somerville	Amerik. Patent Nr 361 336 und Nr 364 331	Gemisch von Kalk, Pferdehaaren, Asbest, Zucker, Ölsäure und Wasser unter Zusatz von Natriumsilikat = Isoliermasse.
Ch. T. Lee in Boston	Amerik. Patent Nr 386 929	Teerfarbe, bedeckt mit pulverisiertem Glimmer und Leim o. dgl. = Nichtleitende Körper
A. Pelleresi in Gainesville (Miss.)	Amerik. Patent Nr 393 029	Gemisch von Kalk, Terpentin u. Fichtenteer = Isoliermasse
Alonzo de Fiyasierk in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 401 714	Gemisch von pulverisierter Kohle, Kalk und Pech = Isoliermasse.
P. Marquard in New York	Amerik. Patent Nr 421 939, brit. Patent Nr 13 048/1889	Korkmehlzusatz, Extrakt von Campeche holz, Kaliumbichromat, Eisenoxyd und Eiweißsubstanz sowie ev. vergleichliche Fasern werden gemischt = Isoliermasse
J. Williams in San Francisko	Amerik. Patent Nr 420 648	Gemisch von Kautschuk, Paraffin, Harz und event. Schwefel sowie Ruß = Isoliermasse.
J. F. Mercle in Brooklyn	Amerik. Patent Nr 426 202	Papierbrei, widerstandsfähige Erde und ein wasserabstoßendes Bindemittel = Isoliermasse
J. L. Stillmann in Fresno (Kal.)	Amerik. Patent Nr 427 936	Bienenwachs, Talg, Holzkohle, Glycerin, Salz, Teer, Kalk und Cayennepfeffer werden gemischt = Isoliermasse.
J. Schlesmire in Schenectady (N. Y.)	Amerik. Patent Nr 433 217	Walerdere, Glimmer, Metalloxyde und Pech werden gemischt = Isoliermasse
J. W. Easton in New York	Amerik. Patent Nr 436 738	Seilestoffe wasserdichter Material und eine lederige Schalmasse = Isolierstoff.
F. L. Kewgen in London	Amerik. Patent Nr 137 144	Hydraulisch. Zement wird imprägniert mit Schwefel oder einer harzigen Substanz = Isolierkörper
E. G. Wright in Kansas	Amerik. Patent Nr 446 592	Petroleum, Talg, Kreide, Holzteer und Paraffinwachs = Isoliermasse
F. Spriekmann in Milwaukee	Amerik. Patent Nr 441 335	Kaolin, gemahlener Holzteer = Isoliermasse.
M. H. Doney in Chester	Amerik. Patent Nr 450 141	Schlackenmehl, Glas, gebrannt Leinöl, Schellack und Paraffin = Isoliermasse
J. Hallmann in Schenectady (N.-Y.)	Amerik. Patent Nr 455 914	Asbest wird mit Asphalt, Bienenwachs, Schellack und ev. Eiweiß imprägniert = Isoliermasse
E. Thomson in Swampscott	Amerik. Patent Nr 466 453	Papierblätter wird kieselsäurehaltiges od. erdiger Material beigegeben = Isolierstoff
A. P. Tanmerholm u. Ch. P. Petersen in Schenectady (N.-Y.)	Amerik. Patent Nr 495 243	Glimmerplatten werden mit Zement oder Harz in der Hitze überzogen = Isolierkörper
J. L. Tonsiem jr. in Summit (N. J.)	Amerik. Patent Nr 532 748	Gemisch von gemahlenem Kork, Eiweiß und Harz = Isoliermasse.
D. Masterlee in Philadelphia	Amerik. Patent Nr 536 721 und Nr 536 722	Gemisch von Asbest, Graphit, einem Bindemittel und ev. Asphalt oder Teer und Aluminiumchlorid = Isoliermasse.
D. Steles in Omaha (Nebr.)	Amerik. Patent Nr 538 744	Gemisch von Asbest, Aldehyd, Schellack, Glimmer und ev. Alaun = Isoliermasse.
A. C. Thompson in St. Louis	Amerik. Patent Nr 557 431	Gemisch von Alkohol, Schellack, Asbest, Kreide, Talk, Leinöl und Glimmer = Isoliermasse.
J. W. Kidwell in Washington	Amerik. Patent Nr 588 414, brit. Patent Nr 8537/1894	Titanmineralien, Schlemmwasserstoff und Kieselsäure = Isoliergemisch.
A. Geslerch in Wien	Amerik. Patent Nr 636 838	Gele oder Fälle werden unter Zusatz von Magnesium- od. Kalziumkarbonat eingedickt = Isoliermasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
F S. Randall in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 547 482	Gestreckte Fasern werden zum isolierenden Ueberzug für Drähte verwendet.
S. Hirmann in New-York	Amerik. Patent Nr. 547 121	Asbest, Glas, Kautschuk, Harz, Mica, Kieselsäure und Zellulose werden gemischt = Isoliermasse.
R. N. Pratt in Hartford (Conn.)	Amerik. Patent Nr. 551 230	Harte Kautschuk, Glimmer und Asbest = Isoliergemisch.
Ch. W. Jefferson in Schenectady (N. Y.)	Amerik. Patent Nr. 548 714 und Nr. 565 319, brit. Patent Nr. 6048/1896	Gemisch von Asbest u. dgl., Glimmer u. Guttapercha = Isoliermasse.
L. Haig in St. Louis	Amerik. Patent Nr. 566 683, brit. Patent Nr. 23468/1896	Gemisch von Alkohol, Schellack, Asbest, Glycerin, Leim u. Weizenmehl = Isoliermasse.
J. Gray u. Ch. H. Carr in South-Manchester	Amerik. Patent Nr. 586 256	Holzkohle wird in einem Bad von geschmolzenem Schwefel erhitzt und abgekühlt = Isoliermasse.
Frank E. Hall in Wollaston (Massachusetts)	Amerik. Patent Nr. 597 247	Gemisch aus Ultramarin, Silica, Asbest, Kautschuk und Zink, Schwefel und Farbmaterial = Dampfdichtungsmittel.
J. de Long in New York	Amerik. Patent Nr. 632 413	Gemisch aus Kolophonium, gemahlenem Getreidehülsen, gemahlenem Malzmark, Juteabfällen u. Mineralwolle = Wärmeisoliermasse.
William Burrows and John Lemley in San Francisco	Amerik. Patent Nr. 628 182	Auf die zu isolierenden Heizrohre wird ein Gemisch einer erdigen Substanz (Magnesia, Asbest, Kieselgur) mit einem faserigen Material gebracht.
Alexander Imrekosalsky in St. Petersburg	Amerik. Patent Nr. 629 487	Wasserglas mit wenig Säure versetzt und dann mit dem kolloidale Kieselsäure enthaltenden Gemisch Asbest imprägniert = Isoliermaterial.
Emil Kaell in New York	Amerik. Patent Nr. 630 116	Kalzinierter Magnesit wird mit Fasermaterial gemischt, mit Kohlenoxyd behandelt und erhitzt = Isoliermasse.
L. Pilwitz u. W. Bahr in Hannover	Amerik. Patent Nr. 641 413	Gemisch von Kalziumkarbonat, Manganchlorid, Chlorkalzium und Fasern = Isoliermasse.
George Santwick in Patricroft (Engl.)	Amerik. Patent Nr. 548 822, brit. Patent Nr. 17 871/1898	Carrageenmoos wird mit Chlorkalzium behandelt, pulverisiert und gemischt mit Kautschukmasse und einer aus dem Stär- oder Jellyfisch gewonnenen Flüssigkeit = Kohleisoliermasse.
Charles W. Jefferson in Schenectady (N. Y.)	Amerik. Patent Nr. 687 841 und Nr. 687 933	Isolierplatten für elektrische Zwecke werden hergestellt aus zerkleinertem, nicht brennbarem Material (Glimmer) u. einem härtenden Bindemittel.
George Kelly in Minneapolis	Amerik. Patent Nr. 688 120	Aus Papierbrei und Mineralwolle werden Isolierkörper hergestellt.
J. M. Ansirk in New York	Amerik. Patent Nr. 694 413	Man mischt eine organische Faserstoffe (Baumwolle) mit Kalk und Milch = Isoliermasse.
H. N. Paltus in Göttingen	Amerik. Patent Nr. 696 989	Gemisch von Zellulose, Talk, Wasser und Tragant = Isoliermasse.
O. T. Hungerford in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 697 726	Gemisch aus Kieselerde, Haar, Harz und Papier = Isolierteil.
J. Kitsee in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 703 135	Schwefel enthaltende Zellulose = Isoliermittel.
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 703 118, brit. Patent Nr. 11 746/1902 u. Nr. 17 702/1902	Kiwaßs- od. Ölstallospaste wird mit Kalk und mit chemischen Salzen imprägniertem Asbest gemischt = Isolierteil.
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 703 199, brit. Patent Nr. 17 745/1902	Asbest wird mit einem Gemisch eines Öls mit Metalloxyden imprägniert = Isolierstoff für Leiter.
H. Blake in Oshkosh	Amerik. Patent Nr. 724 074	Gemisch von pulverisiertem Kalk u. dgl. und Klebstoff = Isoliermasse.
V. de Karavodine in Paris	Amerik. Patent Nr. 724 095	Man mischt Harze od. Öle mit gepulvertem Schwefel und indifferenten Stoffen, erhitzt, kühlt ab und preßt = Isoliermasse.
J. A. Heany in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 740 141	Asbest, Füllstoffe u. eine teerartige Substanz = Isolierstoff.
C. Jung und A. Killiel in Wien	Amerik. Patent Nr. 742 997	Gemisch von Kasein, Öl und Schwefel und event. Gummi wird vulkanisiert = Isolierstoff.
G. T. Pearl in Westbrook	Amerik. Patent Nr. 743 031	Lederbrei wird mit Sulfitzellstoffbrei u. Mineralwolle, Harz und Alaun gemischt = Isolierstoff.
W. O. Kenney in Crawfordsville	Amerik. Patent Nr. 745 274	Gemisch von Asphalt, Kalziumsilikat und Kalziumaluminat = Isoliermasse.
Benjamin Foltes Gardner in Chicago	Amerik. Patent Nr. 742 292	Vulkanisiertes mit karbonisiertem Gemisch von Graphit, Karborundum, Schwefel und Kautschuk oder Guttapercha = Isoliermasse.
W. L. R. Emmet in New York	Amerik. Patent Nr. 803 418	Gemisch aus Asbest und oxydiertem Leinöl = Isoliermasse.
E. H. Rapley in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 806 577	Partielle Verseifung von Leinöl mit Zinkoxyd u. dgl. = Isolierstoff.
Willis R. Whitney in Boston u. Ralph C. Robinson in Schenectady (N. Y.)	Amerik. Patent Nr. 806 006	Kalk (Kalziumhydrat) u. faserigen Material werden trocken gemischt, dann mit Wasser plastisch gemacht, geformt, in eine Alkalikarbonatlösung gebracht u. endlich erhitzt = Isolierkörper.
Ch. C. Hall in Alexandria (Ind.)	Amerik. Patent Nr. 811 714	Gemisch von Asbest und gemahlener Holzpulpa = Isoliermasse.
Johann Billwiller in Goldach (Schweiz)	Amerik. Patent Nr. 841 37.	Vegetabilische Fasern, Glimmer und Magnesia (als Bindemittel) werden verfestigt = Isolierkörper.
Ch. Clément in Vallorbe (Schweiz)	Amerik. Patent Nr. 833 580	Gemisch aus Asbest, Kalziumsilikat, Wasserglas und Schwefel = Isoliermasse.
C. C. Kagley in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 835 322, brit. Patent Nr. 1923/1906	Glyzerin freies Öl wird mit einem Füllstoff gemischt = Isoliermasse.
George Kelly in Hinsdale (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 836 585	Fasermaterial, Zuckerrohr, Kautschuk und Schwefel werden gemischt und dann vulkanisiert.

(Schluß folgt.)



Patent-Bericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr 265[illegible] vom 11. I. 1911. **William Webster in London (Ontario Canada). Federkiel-Stielverkleidung an Maschinen zur Herstellung künstlicher Pinselhalse aus Federkielstreifen.** Diese Kielumrichtung kennzeichnet sich dadurch, daß zum Verschieben der [illegible] übereinanderliegenden [illegible] Federkielhälften [illegible] und [illegible] Trennungs[illegible] in die Lage flacher Ueberlappung die gebogenen Ab[illegible]lenkungskammern 1d für die Federkielhälften bei einer Erhöhe [illegible] an der Eintrittsseite der Kiele von der doppelten Kielstreifenbreite eine Ablenkungswand von so starker Krümmung haben, daß der [illegible] Kielstreifen sich in der ausgeschobenen Lage von der Krümmungswand mehr abhebt als der Vorderteil der nachgehenden Kielhälfte, so daß dessen Spitze im Krümmungsbogen, zunächst unter Beibehaltung ihrer höheren Lage, in eine Ebene hinter der des anderen Kielteiles tritt und daß dann durch Annäherung der ebenen Kammerwände bis auf eine Kielstreifenbreite die so gestaffelten Federkielstreifenden in die gewünschte flach überlappte Lage nebeneinandergeführt werden. H.

D. R.-P. Nr 265447 vom 26. IV. 1912. **Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges. in Mülheim a. Rhein. Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Rohren und anderen Hohlkörpern.** Beim Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Rohren und andren Hohlkörpern, bei dem die Vulkanisation durch in den Hohlkörper geleiteten Dampf bewirkt wird, wird vor dem Schlauch kalter Preßgas in den Hohlkörper eingeführt, das die Gummischicht fest an die Wandung preßt und dessen Druck höher ist als die Spannung in den kleinen Luftbläschen oder den zur Vergasung neigenden Bestandteilen in der Mischung. Dieser Druck wird aufrechterhalten, während allmählich Dampf eingeleitet wird, so daß merkliche Blasen gar nicht erst auftreten können und bereits vorhandene Luftansammlung auf ein unschädliches Mindestmaß beschränkt bleiben bzw. ihre Ausdehnung unterdrückt wird. Um auch eine etwaige Blasenbildung nach Ablassen des Dampfes, bevor der Gummibelag vollständig erstarrt und erkaltet ist, zu verhindern, wird derselbe allmählich wärmer ebenfalls unter Aufrechterhaltung des Druckes durch kalte Preßluft verdrängt, die so lange in dem Hohlkörper belassen wird, bis völlige Erhaltung und Erstarrung des Gummibelages eingetreten ist. H.

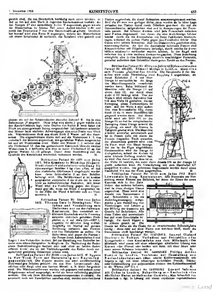
D. R.-P. Nr 266[illegible] vom 21. V. 1911. **Electric Cable Rubber and Manufacturing Company in New Jersey. Engl. Verfahren zum Verbinden von Kautschuk mit Metallen.** Es wurde festgestellt, daß unter Verwendung von Antimon eine feste innige Verbindung zwischen Kautschuk und Metall erzielt werden kann, wenn Antimon nicht allein, sondern in einer Legierung, und zwar in Verbindung mit Kupfer und Zink, Verwendung findet. Für die meisten Handelszwecke von Kautschuk ist folgendes Mengenverhältnis zwischen diesen Metallen zweckmäßig: 25 Teile Kupfer 20 Teile Zink, 3 Teile Antimon. Die Verbindung der Gummis mit einer Unterlage aus solcher Legierung geschieht wie folgt: Zunächst wird die Metalloberfläche mit Hilfe von Schmirgelscheiben oder auf sonstige Weise gründlich gereinigt. Dann wird der Gummi in unmittelbare Berührung mit dem Metall gebracht, mit ihm in einen Vulkanisierapparat getan und bei einer Temperatur von etwa 120 bis 165° C. auf dasselbe aufvulkanisiert. Wo der Gummi mit anderen Metallen als mit der genannten Legierung verbunden werden soll, kann man zweckmäßig das betreffende Metall an der mit dem Gummi zu verbindenden Stelle mit einer aus dieser Legierung bestehenden Schicht überziehen und dann den Gummi in der beschriebenen Weise mit dieser Schicht verbinden. Der Ueberziehen des Metalles mit der Legierung geschieht am besten auf galvanischem Wege. H.

D. R.-P. Nr 265740 vom 16. X. 1912. **F. O. Erlenmann in Kastwall, Württ. Verfahren zur Herstellung [illegible]** des Ueberzugs von Kautschuk auf Gegenständen aus Eisen oder Stahl. Das Verfahren besteht darin, Eisen- oder Stahlgegenstände derart mit bekannten Mitteln zu behandeln, daß die Oberfläche dieser Gegenstände selbst in eine Eisenoxydschicht umgewandelt wird, worauf das Aufbringen und die Vulkanisation des Kautschuküberzuges in bekannter Weise erfolgt. Das Verfahren kann beispielsweise folgendermaßen ausgeführt werden: Stahlband wird durch verdünnte Schwefelsäure hindurchgeführt, die die Oxydschichten ablöst. Zieht man dann das Stahlband durch aufeinandergepreßte Filzstreifen, so werden die Oxyde und der Schmutz entfernt. Zum Abwaschen etwa [illegible] Schwefelsäure dienen dann Gefäße, durch die das Band hindurchläuft. Hierauf gelangt der Stahlband in eine Lösung von Eisenoxydulsulfat und Chlorammonium, die elektrolysiert wird. Die Elektroden werden von dem langsam durch das Bad gezogenen Stahlbande, das durch eine Schleifleder mit der Stromquelle in Verbindung steht, und von Walzeisen gebildet. Das Band wird dann in einem mit profilierten Walzen ausgestatteten Kalander mit auf Zinnfolien plattierter Gummimischung umpreßt und schließlich vulkanisiert. Die weitere Verarbeitung, namentlich der Pressen zwischen Zinnfolien ist die gleiche wie bei der bekannten Hartgummifabrikation. H.

D. R.-P. Nr 3459[illegible] vom 13. VII. 1912. **Raimund Zelawie in Herrndorf[illegible] bei Königgrätz, Thür. Verfahren zum Aufteilen von Vogelfederkielen.** Aus Vogelfederkielen konnten bisher Pinselstiele nur in der Größe hergestellt werden, als es die untere Weite des Kielstückes zuläßt. Durch das Verfahren nach der Erfindung wird das Kielstück der hierzu geeigneten Vogelfedern, insbesondere der Puterfedern, um alle beliebigen Schaft sowohl an die Kielwandung zuläßt, aufgetrieben bzw. aufgebauscht, so daß sich Pinselstiele von 1d bis 20 mm Dicke herstellen lassen. Das Verfahren besteht darin, daß das Kielstück nach dem Reinigen und Abschälen durch Kochen im Wasser erweicht und durch die dabei sich ausdehnenden Gase im Hohlraum des Kielstückes um ein bedeutendes Stück aufgetrieben wird. Die aus diesen aufgetriebenen Federrippen mit Hilfe verschiedener Verschönerungsverfahren und Vorrichtungen zum Geradestellen der Rippen hergestellten Pinselstiele haben den Vorzug großer Leichtigkeit und Handlichkeit und ersetzen solche aus Holz oder Metall bis zur vorgenannten Stärke. Der genaue Herstellungsvorgang ist folgender: Nachdem die Puterfedern in der bekannten Weise gereinigt und abgeschält sind, werden die zu erhaltenen ganzen Rippen eine bis drei Stunden lang im Wasser gekocht. Während dieses Kochprozesses werden die Kielstücke, die an der Kielmündung geschlossen sind, also den sich im Kielhohlraum befindlichen Gasen keinen Ausweg bieten, aufgetrieben. Der Natur der Kiele entsprechend ist die Auftreibung verschieden, und um sie in möglichst gleiche Weiten zu bringen, werden Metallhülsen verwendet, die vor dem Kochen über die Kielstücke geschoben werden (vgl. Fig.). Diese Hülsen verschließen gleichzeitig etwa offene Kielmündungen und sind hierzu mit einem Ansatz versehen, welcher auf die deutliche Kielmündung geschraubt wird. Ferner hält die schwere Metallhülse die Rippen unter Wasser. H.

D. R.-P. Nr 266122 vom 26. V. 1912. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren, um das Klebrigwerden bzw. Verdunsten der durch Polymerisation aus Butadien, seinen Homologen und Analogen erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern. (Zusatz zum Patent 264[illegible]).** Es wurde gefunden, daß gerbstoffartige Produkte, wie Tannin, wenn sie den oben erwähnten Substanzen in geringer Menge zugesetzt werden, eine ähnliche Wirkung ausüben. Der Vorteil gegen das Verfahren des Hauptpatentes besteht darin, daß so die zum Teil giftigen basischen Agentien durch harmlose Stoffe ersetzt werden können. Beispiel: 100 Teile durch Erhitzen aus $\beta\gamma$-Dimethylerythren erhält[illegible] liches kautschukartiges Produkt werden mit 4 Teilen Tannin auf der Walze innig durcheinander gemengt. Die gewonnenen Felle zeigen eine gute Haltbarkeit an der Luft. K.

Britisches Patent Nr. 37 vom Jahre 1914. J. Dagnelly in London. Verfahren und Maschine zum Bearbeiten von Rohkautschuk. Das Verfahren besteht darin, daß Rohkautschukblöcke in Platten geschnitten werden, die unmittelbar hierauf gewaschen und ausgewalzt werden. Bei der Maschine ist in Führungen B[1] B[2] zwischen Böcken B ein Messer C angeordnet, das durch Stangen F mit Kurbel D[1] verbunden ist, so daß das Messer bei Drehung der Kurbelwelle D auf- und abwärts bewegt wird. Durch ardrige Schlitze im Messer balken, in denen an den Führungen B[1] B[2] gelagerte Rollen laufen, wird das Messer seitlich verschoben, so daß ein ziehender Schnitt erhalten wird. Um diese Verschiebung zu ermöglichen, ist in den Messerantrieb Gelenke eingeschaltet. Hinter dem Messer befindet sich ein Druckstück F, das an zwei in Lagern vertikal geführten Stangen F[1] sitzt, auf welche Schraubenfedern auf



gerollt sind, die das Druckstück beständig nach unten drücken, so daß es den auf dem Tisch A liegenden Kautschukblock festhält. An den Stangen d^3 sind verstellbare Rollen T angeordnet, gegen welche der Messerbalken im letzten Teil seines Aufwärtshubes trifft und somit das Druckstück P von dem Kautschukblock abhebt. Unmittelbar hierauf wird eine Kette N angezogen, welche den Messerbalken mit einem Schalthebel M verbindet, der Schaltrad wird gedreht und

ebenso ein auf der Schaltradachse sitzendes Zahnrad R, das in eine Zahnstange J^a eingreift. Diese trägt eine Platte J, gegen welche sich der Kautschukblock legt; beim Drehen des Rades R wird daher der Block um einen gewissen Betrag vorgeschoben, infolgedessen schneidet das Messer beim nächsten Abwärtsgange eine neue Platte vom Block ab. Währenddessen fließt aus einem Rohr Z Wasser auf den Kautschuk. Die abgeschnittene Platte fällt auf ein Walzenpaar 1, 2, das unterhalb der Messers angeordnet, mit geriefelten Walzen ausgerüstet ist und als Waschwalze dient. Unter den Walzen 1, 2 befindet sich ein Förderband 14, das den gewaschenen Kautschuk über ein zweites Walzenpaar 5, 6 befördert, von dem er durch Förderband 17 an den glatten Walzen 12, 13 gelangt. Durch diese Bearbeitung soll die Qualität des Kautschuks wesentlich verbessert werden. H.

Britisches Patent Nr. 1375 vom Jahre 1913. Béla Kiméday in Miskolcz (Ungarn). Elektrische Vulkanisiervorrichtung. Ein doppelwandiger Behälter 1 ist oben offen, so daß eine elektrische Glühlampe 2 eingebracht werden kann, deren Schirmhalter 3 an dem Behälter befestigt wird. Die Behälterwand 4 ist konkav ausgestaltet entsprechend der Form der in erster Linie zu vulkanisierenden Radreifen. Mit dieser Wand wird die Vorrichtung gegen den Gegenstand gepreßt, wozu ein Bügel 5 vorgesehen ist. In der Nähe der Wand 4 befindet sich ein Thermometer 5. H.

Britisches Patent Nr. 5334 vom Jahre 1912. Thomas Gare in Birmingham. Verfahren und Vorrichtung zum Umformen von zerkleinertem Kautschuk. Der vorteilhaft zerkleinerte Kautschuk wird in Formen zwischen elektrisch geheizten Preßplatten c, d auf etwa 120—138° C ungefähr 10 Minuten lang erhitzt. Sorgfältig ist hierbei auf genaue Berührung zwischen den Formen und den Heizplatten zu achten. Die Heizplatten sind gegen die Platten b der Presse durch Asbestplatten d und Lagen l aus Vulkanfiber isoliert. Bei der Herstellung von Radreifen benutzt man dünne Heizplatten in Ringform. Zu Verbindung der Enden eines Radreifenstranges bedient man sich einer an beiden Enden offenen Form, die an der Verbindungsstelle des Reifens durch entsprechend gestaltete Heizkörper erhitzt wird. H.

Britisches Patent Nr. 30056 vom Jahre 1912. W. Eggers in New York. Form zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Die Formen werden aus zwei verhältnismäßig dünnwandigen Schalen gebildet, die aus Zinn, Letternmetall, Aluminium oder dergl. oder aus hartem Metall, z. B. Stahl hergestellt wird. Die Weichmetallformen werden roh gegossen und sodann unter Prägepressen scharf ausgeprägt, wobei sie innen vollständig geglättet werden. Die mit ihren Rändern zusammenpassenden Formteile, die gegebenenfalls noch mit Paßstiften versehen sind, werden zwischen zwei

Platten angeordnet, die dann Schrauben zusammengepreßt werden. Sind die Formen von geringer Höhe, dann werden sie in ihrer Lage zwischen den Platten durch runde Scheiben gesichert, die auf die Spannschrauben aufgeschoben sind und in Aussparungen der Formteile passen. Bei höheren Formen wird jede Formschale zwischen zwei Platten eingespannt, von denen die eine trichterförmige Löcher besitzt, durch die die Formschalen mit ihren Paßrändern hindurchragen, während die andere Platte gegen den Formboden drückt. Das Ganze wird mittels Schrauben, über die Distanzrohre geschoben sind, zusammengehalten. An den die Formschalen haltenden Platten sind Klappschrauben mit Flügelmuttern befestigt, durch welche die Formhälften miteinander verbunden werden können. In der Regel sind zwischen den Platten mehrere Formen vorgesehen. Diese Anordnung ermöglicht eine leichte Entfernung einzelner beschädigter Formteile, gestattet außerdem dem Heizmittel einen guten Zutritt zu den Formen. H.

Britisches Patent Nr. 6710 vom Jahre 1912 (entsprechendes Patent Nr. 456428). Edmond Müller in London. Maschine zum Formen plastischer Stoffe. Die Hauptwelle 4 der Maschine wird unter Vermittlung einer Kupplung 6 angetrieben, die durch Kniehebel 7, 8 mit einer Stange 10 verbunden ist, die längs des Maschinengestells verschoben werden kann. Beim Stillstand der Maschine ruht die Stange 10 auf einem Arm 11, der durch einen Daumen 12 bewegt wird. Von der Welle 4 wird mittels Zahnräder 104, 103 eine Welle 15 getrieben, die zur Bewegung eines Formstempels 14 dient. Auf der Welle 4 sitzt außerdem eine Bremsscheibe 121, deren Band 18 durch einen Handhebel 133 gespannt werden kann. Auf diesen wirkt auch ein Stift 105 an der Stange 10, so daß bei entsprechender Bewegung dieser Stange sowohl die Kupplung als auch die Bremse in Tätigkeit gesetzt wird. Die Maschine arbeitet entweder automatisch und ist in diesem Falle mit einem die Formen tragenden Tisch versehen, der absatzweise gedreht wird, oder die Form wird von Hand bewegt. Bei der in der Figur abgebildeten Handmaschine wird die Stange 10 hochgehoben, sobald der Kolben 14 seine höchste Stellung erreicht hat. Sie wird dies durch einen Arm 16 an der Welle 15 bewirkt, der unter einen Ansatz 106 an der Stange 10 greift; außerdem kann die Verschiebung mit dem Handhebel 107 ausgeführt werden. Die geformten Gegenstände werden durch einen Handhebel 204 aus der Form ausgeworfen. H.

Britisches Patent Nr. 10021 vom Jahre 1912. Emil Lowenstein in Prag. Kammstanze. Alle Stanzteile zur Herstellung zweier Kämme aus Zelluloid, bei denen die Zähne der einen Kammes sich in den Zahnlücken des anderen befinden, sind in einem einzigen Stanze angeordnet. Diese weist eine Anzahl von Stanzmessern d auf, Schneidteile e für die Außenbegrenzungen, Aufgestärke g zur Herstellung von Verstärkungen und Leisten g zur Bildung der äußersten am Grunde der Zahnlücken. Alle diese Teilen sind auswechselbar auf einer Grundplatte befestigt, die durch Rippen a in Abteile geteilt ist. Die Stanze ist tiefer als die Dicke der zu verarbeitenden Zelluloidplatte benötigt; diese ruht auf einer Platte aus weichem Stoff, damit die Stanzmesser nicht beschädigt werden. H.

Britisches Patent Nr. 11474/1912. Samuel Cleland Davidson in Belfast. Verfahren zur Extraktion oder Koagulierung des Kautschuks aus dem Milchsaft. Der Milchsaft wird zuerst mit einer wässerigen alkalischen Lösung von Kresol oder Phenol oder beiden und dann mit einer Säure oder einer sauren Substanz behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 14556/1912. Phillips Arthur Newton in London. Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzstoffen. Man mischt Kohlenwasserstoffe wie Isopren u. dgl. mit einer wässerigen kolloidalen Eiweiß-, Stärke- oder Gelatinelösung und polymerisiert alsdann den Kohlenwasserstoff in der Wärme (60° C). K.

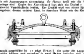
Britisches Patent Nr. 14558/1912. Edward Salomon Ali Cohen in London. Behandlung von Kautschuk oder ähnlicher Harzen enthaltender Gummis. Man behandelt den Kautschuk o. dgl. in Lösung mit einem oxydierten vegetabilischen

Oel und Schwefel oder einer Schwefelverbindung bei einer nahe dem Entflammungspunkt liegenden Temperatur und läßt alsdann bei tieferer Temperatur ein Oxydationsmittel darauf einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 11606/1912. Edward Alexander Jenkins in Leicester. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Linoleum. Linoleum, Oeltuch u. dgl. und ähnliche lederartige durch Tränkt. Kratzwollgewebe u. dgl. endlich gemachte Masse und verstärkt als Bindemittel werden gemischt und in plastischem Zustande auf ein Gewebe aufgepreßt. K.

Britisches Patent Nr. 14665/1912. George d'Alembert in Singapur. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse. Man mischt Nyßöl aus den Tang ju Pflanze (Aleurites Fordii) oder Tung ju-Oel mit Tam Ti-Pulver (Mineralpulver aus Gebl und Silber enthaltendem Quarz) oder man kann auch das Oel kochen. B.

Britisches Patent Nr. 22756 vom Jahre 1912. J. W. Gromwell und Irwell and Eastern Rubber Company Limited in Manchester. Verschluß für Vulkanisierkessel. Der Kesselflansch ist am Rande mit vorspringenden Lappen r versehen, die mit Aussparungen abwechseln, die ebenso breit wie die Vorsprünge sind. Gegen den Kesselflansch legt sich ein Deckel e der keinerlei Verschlußteile besitzt. Der Deckel wird von einem Ring d umgeben, dessen unterer Rand in derselben Weise wie der Kessel-



flansch ausgebildet ist. Er trägt Haken l, die unter die Lappen r greifen können und zwischen je zwei Haken befinden sich Aussparungen, durch welche die Lappen r hindurchtreten können. Oberhalb des Abdichtungsrandes des Deckels e sind im Ring d Druckschrauben t vorgesehen, durch welche der Deckel an die Dichtung b im Kesselflansch angepreßt werden kann. Zum Verschließen des Kessels wird der Deckel e mit dem Ring d derart auf den Kessel gebracht, daß die Haken l durch die Aussparungen am Kesselflansch hindurchgehen. Hierauf wird der Ring d soweit gedreht, daß die Haken l unter die Lappen r greifen und endlich bewirkt man die Abdichtung durch Anziehen der Druckschrauben t. H.

Britisches Patent Nr. 24186/1912. Wilhelm Pohl in Dresden. Verfahren und Vorrichtung zum Kurzgelieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen. Man versetzt den Milchsaft mit Kohlensäure u. dgl. Die Apparatur zur Durchführung dieses Verfahrens besteht aus einer Kohlensäureflasche, einem Rührwerk [illegible] und einem Behälter in den der Saft [illegible] der Kohlensäure oder gemischt mit ihr zerstäubt wird. K.

Französisches Patent Nr. 452905. Reine der Mineral geb. Hergliere in Frankreich. Einlage für Kautschukwaren. An Stelle der Gewebeeinlagen von Kautschukgegenständen wird Trikot benutzt. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 57404. (Brit. Pl. Nr. 17649 v. J. 1912, Franz. Pl. Nr. 445120). Edouard Benedictus in Paris. Druckplatte, insbesondere für die Herstellung von Verbundglas. Da das Entfernen von Flüssigkeit aus der Zwischenschicht bei der Herstellung von Verbundglas umständlicher vor sich geht, wenn man den Druck allmählich von der Mitte nach außen sich ausbreiten läßt, ist die eine der beiden Druckplatten mit einer leicht gewölbten (bombierten) Druckfläche versehen. In dieser Weise können auch beide Platten ausgebildet sein. Die Druckfläche kann mit einer elastischen oder zusammendrückbaren Schicht, z. B. aus Kork, Filz, Papier, Kautschuk oder dergl. belegt sein, um einen Bruch des Glases zu vermeiden. Die Druckplatte muß natürlich in der Größe der Zwischenschicht entsprechen, sie wird durch Dampf, Warmwasser oder sonstwie beheizt. An Stelle einer Grundplatte mit unveränderlicher Wölbung verwendet man vorteilhaft eine Platte, deren Druckfläche sich biegen läßt, so daß sie von der ebenen in die konvexe gebracht werden kann und umgekehrt. Dies erreicht man durch Befestigung einer dünnen Blechen an den Rändern einer ebenen Druckplatte und Zuführung eines Druckmittels zwischen beide Teile. Die Blechplatte wird demgemäß durch das Druckmittel, das gleichzeitig als Heizmittel dient, [illegible]. H.

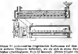
Oesterreichisches Patent Nr. 60987. Fritz Hansen in Hamburg. Kesselpresse, besonders zum Vulkanisieren von Kautschuk. Der Kesselmantel ist derart angeordnet, daß er ohne den Deckel und Boden des Kessels aus der Presse herausbewegt werden kann. Dies erfolgt zweckmäßig durch Schwenken des Mantels um eine Säule der Presse. Der Halter des Mantels, welcher um die Pressensäule drehbar ist, besteht aus einem rohrartigen Körper mit einer Führung, an der der Mantel vertikal verschoben werden kann, wobei er auf eine feste Führung an dem oberen Pressenwiderlager gelangt. In diese Stellung, bei der die Entleerung des Kesselmantels erfolgt, wird der Mantel mittels einer besonderen, seitlich von der Pressensäule angeordneten hydraulischen Presse gehoben. Auf der der erwähnten Führung am Pressenhalter gegenüberliegenden Seite ist eine zweite Führung angeordnet für einen zweiten Kesselmantel, so daß während der eine aus der Presse herausbewegt, der andere zwischen die Preßplatten gedreht werden kann. Zur Abdichtung am oberen und unteren Rande des Kesselmantels dient eine unabhängig von der Hauptpresse im Pressenrahmen gelagerte besondere Presse, deren Stempel den Kesselboden trägt. Der Druck in dieser Presse wird vorteilhaft mittels eines Druckmultiplikators von dem Dampfdruck im Kesselinnern abhängig gemacht, indem die Presse mit der Hochdruckseite eines Druckmultiplikators in Verbindung steht, dessen Niederdruckseite mit dem Dampfraum des Kessels verbunden ist. Der Abdichtungsdruck ist demgemäß stets größer als der Kesseldruck. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 60881. W. H. Underwood in New York. Einlage für plastische Massen. Die Einlage besteht aus einem Gewebe, das aus zu Garn versponnenen rauhen Metallfasern, z. B. sogenannte Metallwolle, hergestellt worden ist. Derartige Einlagen sind biegsam wie Textilstoffe, besitzen aber außerdem im wesentlichen die Festigkeit der metallischen Einlagen, wegen ihrer rauhen Oberfläche verbinden sie sich fest mit der plastischen Masse, z. B. Gummi, Guttapercha, Zelluloid oder dergl. Je nach der Verwendung weicher oder härterer Fasern können Einlagen für die verschiedensten Zwecke erhalten werden, z. B. für Fußbodenbelag, Transportbänder, Schrauböler, Radreifenlaufflächen usw. H.

Schweizerisches Patent Nr. 60219 (Zusatzpatent zu Patent Nr. 56171). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Isopren-Kautschuk. Isopren wird unter Zusatz von Kautschuk oder einer kautschukartigen Masse polymerisiert. B.

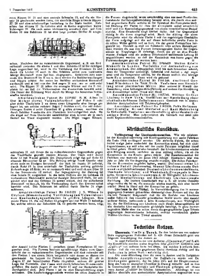
Schweizerisches Patent Nr. 60220 (Zusatzpatent zu Patent Nr. 56171). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von βγ-Dimethylbutadienkautschuk. βγ-Dimethylbutadien wird unter Zusatz von Kautschuk oder einer kautschukartigen Masse polymerisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1055145. Louis L. Bentley in Beaver Falls (Pennsylvanien). Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Korkmasse. Da das Erhitzen der Korkmasse in Formen bei stärkeren Gegenständen kein befriedigendes Ergebnis hat, weil die Masse nicht völlig gleichmäßig erhitzt wird, findet ein Vorerhitzen der Masse statt, bevor sie in die Formen gefüllt wird. Nach dem Pressen in der Form erfolgt sodann die endgültige Erhitzung unter Druck. Eine zu diesem Verfahren geeignete Anlage besteht aus einem Ofen 2, in dem ein über Walzen 6 geführtes, mit Schalen 4 besetztes Förderband 4 umläuft, das die an einem Ende des Ofens aus einem Trichter 15 mittels einer



Schleuse 21 portionsweise eingebrachte Korkmasse auf dem Boden 3 zum anderen Ofenende befördert, wo sie sich in einem durch einen Schieber abschließbaren Rohr 17 sammelt. Dieses mündet über einem Behälter 18, aus dem die Korkmasse durch eine Schleuse 21 in bestimmter Menge in die Form 14 fällt. Die gefüllte Form wird hierauf mit ihrem Oberteil 22 verschlossen, das durch den Kolben 23 einer Presse eingepreßt und mittels Riegel 24 verriegelt wird, so daß die Masse auch nach der Entfernung der Form aus der Presse unter Druck bleibt. Die Formen werden endlich auf den Boden 8 des Ofens 7 geschoben, wo die Masse derart erhitzt wird, daß die Korkteilchen aneinanderhaften. Die in den Kanal 10 des Ofens 7 aus Schacht 9 eintretenden Heizgase gelangen durch den Zug 11 in den Ofenraum, sodann durch Rohr 12 in den Kanal 13 unter dem Boden 3 des Ofens 2, hierauf durch den Zug 17 in den Ofen und verlassen ihn durch Abzug 15, nachdem sie die Masse auf 95—200 Grad Celsius erhitzt haben. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1056288. C. K. Merrell in [illegible]. Tragbarer Vulkanisierapparat. Die Vorrichtung besteht aus einer Platte 1, auf welche das zu vulkanisierende Gegenstand 22 gelegt wird, und einem Erhitzer in Gestalt eines Behälters 11, der gegen den Kautschuk gepreßt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Platte 1 mit Ansätzen 2, 3 versehen, an denen zwei Seitenarme 4, 5 [illegible], die durch Schlitze von Ansätzen 12, 10 des Erhitzers 11 hindurchtreten und Flügelmuttern 6, 7 tragen. Der Behälter 11 enthält eine Anzahl konzentrisch angeord-



[illegible] Rippen 20, 21 und eine zentrale Schraube 19, auf die ein Brenner 24 geschraubt werden kann, der ebenfalls Ringe bildende Rippen 27, 28 und eine schalenartige Vertiefung in der Mitte besitzt. Zwischen den Rippen 27, 28 [illegible] sind im Kreise angeordnet kleine Bohrungen 29, die nach unten trichterartig erweitert sind, und dem Boden 10 des Behälters 11 ist eine Lage poröser Stoffe 31 angebracht. Nachdem der zu vulkanisierende Gegenstand, z. B. ein Radreifenteil zwischen die Platte 1 und dem Behälter 11 in der richtigen Lage angeordnet ist, wird in die Vertiefung der Einsätze 24 und durch die Löcher 29 auch in den Behälter selbst eine bestimmte Menge Brennstoff [illegible] eingegossen. [illegible] werden die Behälterwandungen und Rippen erhitzt, der unten im Behälter vorhandene Brennstoff verdampft und [illegible] an der Bodenlage 31 aus, wo er entzündet wird. Die Rippen 20, 21 leiten die erzeugte Wärme auf die Platte 1 [illegible], so daß die Vulkanisation des Gegenstandes bewirkt wird. Die Dauer der Erhitzung wird durch die Menge des benutzten Brennstoffes bestimmt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1095582. H. M. Allen in Des Moines (Iowa). Vulkanisiertisch. Auf Füßen 1 ruht eine hohle Tischplatte 2, an deren einer Längsseite eine Stange gelagert ist, um welche verbiegbare Bügel 7 drehbar sind, die mit hakenförmigen Enden 8 unter Flanschen [illegible] greifen können, nachdem sie durch Schlitze 9 zwischen den Flanschen hindurchgeführt sind. Da die Bügel auf ihren Drehachsen verschiebbar sind, können sie je nach Bedarf am Tisch eingestellt werden. Die Bügel tragen Klemmschrauben 11, mit denen die zu vulkanisierenden Gegenstände gegen die Tischfläche gepreßt werden können. Der Tisch wird durch Rohr 12 mit Wasser gefüllt; den Dampfdruck zeigt das auf Rohr 13 sitzende Manometer 14 an. Die Heizung erfolgt durch Gasolin oder einen ande[re]n flüssigen Brennstoff, der sich im Gefäß 20 befindet, durch Rohr 19 in eine unterhalb der Tischplatte anfang geführte Rohrschlange 16 fließt, wo er verdampft wird und endlich aus Düse 22 in das Brennerrohr 18 strömt. Zur Ingangsetzung der Heizung ist eine Schale 21 vorgesehen, in die beim Öffnen der im Gehäuse 23 vorhandenen Nadelventile zunächst flüssiger Brennstoff fließt, der entzündet wird und das Gehäuse 23 soweit erhitzt, daß der zufließende Brennstoff verdampft, bis die Verdampfung durch den Brenner selbst bewirkt wird. Das Heizrohr ist seitlich durch Bleche 24 abgeschlossen. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1063372. J. S. Wilson in Ceylon (Massachusetts). Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen in großen Längen. Eine runde Platte 10, die auf Rollen 13 gelagert und mit Welle 17 befestigt ist, welche mittels der Zahnräder 14, 16 gedreht werden kann, trägt eine Anzahl hohler Platten 1, zwischen denen Formplatten 15 vorgesehen sind. Die Formen besitzen spiralförmige Nuten vom Querschnitt der zu vulkanisierenden Gegenstände und sind entweder mit den Platten 1 aus einem Stück hergestellt oder daran befestigt. An Lappen der Platten 1 befestigte Stifte 25, die in Augen 27 der benachbarten Platte eingreifen, sichern die genaue Lage der Formteile. Das Ganze wird durch Schrauben 26 zusammengehalten, die durch Augen 29 der Platte 15 und der Deckplatte hindurchgeführt sind. Jede Platte 1 ist an eine Dampfleitung angeschlossen. Die Kautschukgegenstände werden im rohen Zustande in die Formen eingebracht, wozu zweckmäßig eine aus zwei Profilrollen bestehende Zuführungsvorrichtung benutzt wird, die durch eine seitlich angeordnete Rolle [illegible] in der Spiralnut der Formplatte läuft bei Drehung der Platte 10 [illegible] wird und den Kautschukgegenstand von einem verschließbaren Napf [illegible]. Eine Druckrolle sorgt hierbei dafür, daß der Gegenstand richtig in die Form eingelegt wird. Nach der Füllung der einen Formplatte wird die nächste Platte 1 mit der zugehörigen Oberhälfte der Form aufgelegt und die auf dieser befindliche zweite Form in derselben Weise gefüllt und so fort, bis der ganze Formaufbau hergestellt ist. Handelt es sich um Schläuche oder andere Hohlkörper, dann werden die aus den Formen hervorragenden Enden der Gegenstände an Kupplungen 31 befestigt, durch die mit an eine Druckwasser-, Preßgas- oder ein anderes Druckmittel zuführende Leitung 33 angeschlossen werden, so daß der Kautschuk von innen gegen die Formwandungen gepreßt werden kann. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1064439. Walter Edwin Richards in London. Verfahren zur Aufarbeitung von Altkautschuk. Der Altkautschuk wird bis zum Schmelzen erhitzt, dann die Temperatur erniedrigt, Schwefel und Anderes u. dgl. zugesetzt und die Temperatur erhöht, bis die Masse endlich eine körnige harte Form annimmt. Dann wird sie gekühlt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1066348. Ferdinand Gerhard Wiechmann in New York. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man unterwirft Eiweiß der Einwirkung eines Lösungsmittels (Phenol) und sodann der Einwirkung von Formaldehyd unter Druck und Hitze. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1067748. William Gideon Lindsay in New York. Verfahren zur Herstellung einer nichtentflammbaren Zelluloidmasse. Gemisch von in Azeton löslicher Azetylzellulose mit Triphenylphosphat. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062338. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Masse. Man polymerisiert ein Gemisch von zwei oder mehr Erythrenkohlenwasserstoffen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Verlängerung der Linoleumkonvention. Wie wir erfahren, ist der Konventionsvertrag mit Kontingentierung von sechs Fabriken bis Ende 1914 verlängert worden. Die siebente Fabrik, die schon früher einige Jahre außerhalb der Konvention stand, hat sich nicht angeschlossen, will aber mit den sechs Fabriken möglichst Hand in Hand gehen. Damit ist also innerhalb der Linoleumindustrie wieder eine Einigung erzielt, nachdem es eine zeitlang schien, als ob die Konvention in die Brüche gehen würde. Der Zusammenschluß der Fabriken war erstmals im Jahre 1910 erfolgt. Inzwischen war von Jahr zu Jahr die Verlängerung erreicht worden. Die sieben Fabriken, die der Konvention angehört haben, waren: Delmenhorster Linoleumfabrik (Ankermarke), Bremer Linoleumwerke Delmenhorst (Schlüsselmarke), Deutsche Linoleumwerke Hansa, Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in Rixdorf, Germania Linoleumwerke A.-G. Bietigheim, Linoleumfabrik Maximiliansau und Rheinische Linoleumwerke Bedburg. Die letztere Gesellschaft war z. Z. als letzter Outsider eingetreten; sie ist es, die nunmehr wieder austritt, sich aber bereit erklärt, Hand in Hand mit der Konvention zu gehen.

Linoleum in der Türkei. In Vervollständigung der in vorausgegangenen Nummer gebrachten diesbezüglichen Notizen sei hier die weitere Tatsache festgestellt, daß für die Einfuhr von Linoleum außer Saloniki das [illegible] gründlicher Bedarf wurde eine Anzahl anderer Häfen, insbesondere aber Konstantinopel, von Wichtigkeit ist. An der Einführung von Linoleum nach diesen Absatzgebieten ist die deutsche Linoleumindustrie gleichfalls beteiligt, in ganz hervorragendem Maße aber die schon durch die geographische Lage Triests begünstigte österreichische Industrie, welche vornehmlich glattes Walton-Linoleum in der Türkei absetzte.

Technische Notizen.

Glaseratz. Von Dr. [illegible]. Zu den beiden uns von anderer Seite zugegangenen Fußnoten auf S. 436 dieser Zeitschrift gibt uns folgende Ergänzung des Autors an:

In zwei Fußnoten zu meinem Aufsatze „Glaseratz" auf S. 436 der Kunststoffe werden meine Angaben über „Cellit" Cellidon und „Cellon" von anderer Seite bestritten. Ich möchte hierdurch feststellen, daß die von mir gegebenen Daten durchaus richtig und die Fußnoten in jedem Wort unrichtig sind.

Die erste Mitteilung über die neue in Azeton und in Essigäther lösliche Azetylzellulose der Zellulose wurde von Dr. Eichengrün gemacht, der im Jahre 1905 auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Danzig mitteilte, daß es ihm in Gemeinschaft mit Becker und Guntrum gelungen sei, dieses neue Azetat „Cellit" im Großen herzustellen. Allerdings ist von Miles ebenfalls eine azetonlösliche Azetylzellulose angemeldet wor-

rien, und zwar, wie sich später herausstellte, zwei Monate vor Anmeldung des Cellitpatentes, doch kann nach den Beispielen die Mitgeteilten Acetate kein Acetat erhalten werden, welches in Aceton und Essigäther löslich ist. Ein solches Produkt „Cellit" ist aber, wie ich richtig angegeben habe, zuerst von Eichengrün hergestellt worden und nicht nur das erste, sondern viele Jahre lang das einzige acetonlösliche Produkt des Handels gewesen.

Ebenso unrichtig ist die Behauptung der Fußnote über die Cellit-Klemmungsgedanken (von einem Cellonfilm habe ich nicht gesprochen, denn dieser wird nicht „allgemein" aus Zelluloseacetat nach dem französischen Patent von Mosch No 415722 hergestellt, sondern ist ganz generell in allen Ländern seit dem Jahre 1908 den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. durch Patente geschützt, und ist deshalb das zitierte Patent von Mosch aus dem Jahre 1909 vollkommen bedeutungslos.

Auch die Angaben, daß Cellon nur ein Phantasiename auf für Zelluloseacetat ist unrichtig, denn Cellon ist der Name für Lösungen und plastische Massen, die mit Hilfe von Nichtlösungsmitteln unter bestimmten Bedingungen hergestellt werden. Daß Emaillit und Cellit lediglich eine Nachahmung des Cellons bedeutet, ist bereits in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1913, Seite 200 publiziert, während das Wort „Acellon" lediglich Bezeichnung für ein chlorcelluloidfreies Tafelacetat des Handels bildet. Der Bisender der Fußnote ist also über die tatsächlichen Verhältnisse auf dem Gebiet der Acetylcellulose recht schlecht unterrichtet.

Unentflammbare Films. Von Dr. Gustav Bonwitt, Berlin. Die Kino-Film-Industrie macht vorwiegend in Deutschland augenblicklich eine schwere Krisis durch. Die einst so prosperierende Branche liegt stark darnieder, da die Erwartungen, mit hoher Absatz in interessierten Kreisen an diese neue photographische Branche geknüpft wurden, sich allerdings auch, und in über alles Erwarten großem Maßstabe erfüllt, aber ihren Kulminationspunkt ebenso rasch überschritten haben. Es ist hier nicht der Ort, diese rein wirtschaftliche Frage eingehend zu erörtern, es wird sich Gelegenheit bieten, dieselbe ausführlicher zu behandeln. Hier soll nur erwähnt werden, daß nicht zuletzt Verordnungen der Polizeiorgane dazu beigetragen haben, diese Industrie in ihrer Entwicklung wesentlich zu hemmen.

Unter diesen polizeilichen Verordnungen befinden sich aber auch solche, die für das interessierte Publikum von größter Wichtigkeit und allergrößtem Vorteil sind, so vor allem diejenige Verordnung, welche sich gegen den Schutz des Publikums gegen Feuersgefahr angelegen sein läßt. Schon in den ersten Jahren der Kinematographie sind durch Brand große Unglücksfälle hervorgerufen worden, welche leider auch manches dutzend Menschenleben vernichteten. Es sei nur erinnert an den Bazarbrand in Paris, welcher durch Entzündung kinematographischer Films entstand, denn die große Feuersgefahr, welche im Kinematographen-Film liegt, beruht auf seinem Gehalt an Nitrocellulose. In den Film-Unterlage. Ein Film besteht bekanntlich in der Hauptsache aus 2 Teilen:

1. Aus der transparenten und biegsamen Unterlage, dem Blattträger und 2. aus der hiermit aufgetragenen photographischen Schicht (Bromsilber-Gelatine). Letztere ist feuerungefährlich, dahingegen birgt erstere außerordentlich große Feuersgefahr in sich. Sie besteht, soweit Zelluloidfilms in Frage kommen, aus einem Gemisch von Nitrocellulose und Kampfer. Nitrocellulose ist ein explosibler und somit außerordentlich feuergefährlicher Körper, der seine Explosivwirkung durch Kampfer nur dann verliert, wenn bei seiner Fabrikation außerordentlich sorgfältig verfahren wird. Ist Nitrocellulose nicht genügend gewaschen, so daß sie Spuren von Nitriersäure enthält, so neigt sie leicht zu Selbstentzündungen, die durch Selbstzersetzung der Nitrocellulose hervorgerufen werden. Dieser Fall kommt bei Kinematographenfilms schon deshalb außerordentlich wenig in Betracht, da nicht benutzte Films in feuersicheren Behältern leicht aufzubewahren sind.

Anders ist es aber mit den laufenden Kinofilm innerhalb des Kinematographenapparat befindlichen Films. So sind denn auch alle Kinematographenbrände, welche in den Vorführungsräumen ausbrachen, lediglich auf die leichte Entflammbarkeit des in Vorführung begriffenen Kinofilms zurückzuführen. Um sich dieses Sache klar zu werden, sei nachstehend der Mechanismus des Kinematographen beim die Handhabung bei der Vorführung skizziert.

Der abgewickelte Film passiert einen Fortschaltungsmechanismus im Kinematographen, welcher ihn an einer etwa 20×25 mm großen Fläche den Strahlen der Projektionslampe aussetzt. Die Vorführung des Bildes geschieht ruckweise mit einer Geschwindigkeit von ¹/₁₆—¹/₂₀ Sekunde, so daß das im Fenster freiliegende Stück während dieser Zeit von den Strahlen der Projektionslampe getroffen wird. Bei regulärem Betrieb treten hierdurch Wärmeerscheinungen nur in ganz geringem Maße auf, so daß bei regulärem Betrieb die Gefahren nicht drohen.

Anders liegt es aber dinge bei einer Störung im Fortschaltungsmechanismus. Das Bild wird im Fenster etwas länger als ¹/₁₆ Sekunde festgehalten und je nachdem es mehr oder weniger starke Schwankungen aufweist, ist bereits nach ¹/₂ Sekunde die Wärmeabsorption eine derartig große, daß das Filmband zur Entflammung gebracht wird. Diese Entflammung verbreitet sich rasch fort und zwar bleibt der nur in 2 m Länge freiliegende Filmteil und der anliegende Film in Mitleidenschaft.

Man hat frühzeitig versucht, diesen Mängeln abzuhelfen. So konstruierte man sog. feuersichere Filmtrommeln, welche nur so wenig wie möglich Filmband frei hängen, und welche diesen freiliegende Filmband aus einem möglichst engen Schlitz austreten ließen. Im großen und ganzen kann man von diesen Vorkehrungen mechanischer Art sagen, daß sie die Gefahr ein wenig herabmindern, bestehen bleibt sie immerhin.

Ein weit besserer Schritt wurde unternommen, indem man dem Filmbande selbst zu Leibe ging. Man versuchte durch Inkorporieren feuerverhindernder Stoffe die Feuersgefahr herabzusetzen, wie man dies auch bei Zelluloidgegenständen tut. Diese Versuche haben als befriedigendes Ergebnis nicht gezeitigt, denn entweder war die Feuersgefahr nur unwesentlich behoben, alsdann aber waren die guten Eigenschaften des Films, nämlich seine Festigkeit und Elastizität, welche so unbedingt für seine Verwendung bedingt sind, derartig in Mitleidenschaft gezogen, daß solche Films nicht mehr benutzt werden konnten. Man war deshalb gezwungen, anderweitig diese Frage zu lösen und es dürfte allgemein bekannt sein, daß sie durch die Verwendung solcher Films, welche nicht mehr Nitrocellulose, sondern Acetylcellulose im Bildträger enthalten, gelöst worden ist. Allerdings waren bei der Fabrikation dieser Films außerordentlich große Schwierigkeiten zu überwinden, so daß die ersten auf den Markt gebrachten Acetatfilme nicht ganz den damaligen Zelluloidfilms an Qualität entsprachen. In der Hauptsache waren sie brüchiger als jene, und infolgedessen nur kürzere Zeit haltbar.

Obgleich diese Produkte praktisch unverwendbar waren, haben seinerzeit die Fabrikanten den großen Fehler gemacht, diese Films auf den Markt zu bringen, so daß sie sich von Anfang an eine große Antipathie sicherten. Diese Antipathie ist auch bis heute nicht geschwunden, obgleich es die Acetylcellulosefilms heute an Qualität mit den Zelluloidfilms aufnehmen können.

Ein weiterer Grund, welcher ihre Einführung erschwerte, und das dürfte wohl der augenblicklich am meisten hemmende sein, liegt in folgendem.

Von unberufener Seite sind diese Produkte als „unverbrennbare" Films bezeichnet worden. Hierdurch wurden die nicht chemisch gebildeten Abnehmer in den Glauben versetzt, daß die Acetatfilms unverbrennbar seien, obgleich diese Eigenschaft „unverbrennbar" im nicht wörtlich, um als absoluten Ausschließen jedweder Feuersgefahr zu garantieren. Infolge ihres Gehaltes an Acetylcellulose dann von einer Unverbrennbarkeit nie die Rede sein. Sie ist, wie bereits schon mitgeteilt, auch unnötig, was nachstehend noch weiter erläutert werden soll.

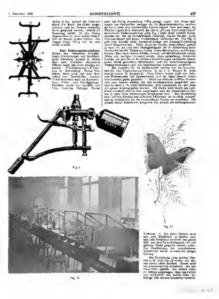
Ein im Fenster des Kinematographen festliegender Film dann beim Versagen des Fortschaltungsmechanismus niemals zur Entflammung gebracht werden. Ist er transparent, so verändert er sich durch die Wärmeentwicklung überhaupt nicht, ist er durch Bilder geschwärzt, so werden allerdings diese die Wärme stark absorbierende Stellen durch die Wärmestrahlen ausgeschmolzen, ohne daß das festliegende Stück zur Entflammung gebracht wird. Nun brennt Acetylcellulose nur bei offener Flamme, und zwar auch hier nur sehr träge. Es ist infolgedessen vollkommen ausgeschlossen, daß das andere freihängende Filmband irgendwie in Mitleidenschaft gezogen werden kann, da ja Flammenerscheinungen nicht auftreten. Noch viel günstiger liegt es bei den aufgewickelten Rollen. Diese brennen überhaupt nicht, da es schon einer großen Flamme bedarf, um sie nur zum Schmelzen zu bringen.

Demnach sind Acetatfilms ein absolut feuersicheres Produkt, welche jeder Anforderung, die man in Bezug auf Feuersicherheit an sie stellt, genügen. Von solchen Films zu verlangen, daß sie unverbrennbar sind, ist ebenso unrichtig, als sie als unverbrennbar zu bezeichnen, und ebenfalls nicht zu verstehen sind die Tatsachen, daß Interessenten solche Films zurückweisen, weil sie fälschlicherweise als „unverbrennbar" angesprochen werden, aber diese Bezeichnung mit Recht nicht verdienen.

Derartige Films werden sowohl in Amerika und England vorwiegend vorgeführt. Diese Länder gaben den Films auch ihre Bezeichnung als „nonflammable", was in gut deutscher Uebersetzung „unentflammbare Films" bedeutet.

Diese Ausführungen sollen bezwecken, Interessentenkreisen zu zeigen, wie sinnlos es ist, an Kinofilms Anforderungen zu stellen, die sie nicht zu besitzen brauchen und solche Films aus diesem Grunde zurückzuweisen, obgleich sie sonst brauchbare Produkte darstellen.

Ein verstellbarer Federhaspel. Zum Abhaspeln von feinen Textilfäden kommt in letzter Zeit ein sehr leichter, verstellbarer Federhaspel (Schmelz, Patent 14965) zur Anwendung, der besonders für Seide und Kunstseidefäden Anwendung gefunden hat. Dieser Haspel besteht aus der Achse A, der Nabe B mit Federgehäuse C und sechs Stäben D mit Trägern. Vorausgesetzt, die Mutter an der Achse sei gelöst und der Haspel auf seinen größten Umfang ausgespannt, geschieht das Auflegen des Strähne folgendermaßen. Die linke Hand ergreift die Achse A auf der Seite des Federgehäuses C, die rechte dreht den Haspel an einem der Stäbe sechsmal rechtsum, wodurch sich dieselben auf ihren kleinsten Punkt einziehen. Ist dies geschehen, hält die linke Hand auch noch die Nabe fest (eventuell kann die Mutter angezogen werden, was aber eine größere Arbeitsweise verlangen würde), damit der Haspel zum Auflegen des Strähne in dieser Stellung bleibt, der dieselbe aufgelegt. Läßt die linke Hand die



Achse A los, worauf die Stäbchen durch die Kraft der Feder ausgeschoben und der Strähne beständig leicht gespannt werden. Damit die Spannung erhält, ist der Strang aufgewunden ist und aufgenommen. Auf die Mutter lochen bleiben. Das Haspel wiegt 200 g und ist sehr solide erstellt.

Das Tinktursprühverfahren. Neben den bekannten Schablonen-Zeichnungen und Stoffdruck-Verfahren kommt in letzter Zeit zum Erzielen besonderer Effekte auch das noch weniger bekannte Tinktursprühverfahren in Anwendung. Dieses Verfahren dient nicht nur zum Ausstatten von Textilstoffen, sondern findet besonders auch in Kunstleder-, Film- und Stofffilmindustrie, Fabriken sowie zum Bemalen von Glas, Porzellan, Steingut, Papier usw. mit Erfolg Anwendung. Wie gesagt, eignet sich dieses Auftragen von Farbstoffen weniger für die Massenfabrikation, sondern ist schon eher eine mechanische Schablonerei. Zum Auftragen der Tinktur eignet sich besonders der durch „Flora-Sprühapparat" bezeichnete Farbenzerstäuber. Die Fig. I stellt einen solchen Sprühapparat dar mit aufschraubbarem Farbtopf, der im Betrieb durch Gummischlauch mit einem Preßluftbehälter verbunden ist. Die Fig. II gibt eine Ansicht einer Spinnerei-Anlage mit Absaug-Vorrichtung durch Flügelventilator. Diese Apparate werden entsprechend gebaut je nach der Art und dem Flüssigkeitsgrad der in Anwendung kommenden Farbstoffe, Tinkturen, Lacke sowie Metallpulver- und Bronzefarben. Besonders schöne Effekte werden mit Metallfarben (Gold, Silber und farbigen Bronzen) erzielt. Gute sprühfähige, lichtechte Farben, die sich bis in die feinsten Schattierungen spritzen lassen, sowie feinst gemahlene Metallpulver und die verschiedenartigsten Tinkturmischungen sind von verschiedenen Lieferanten erhältlich.

Die Apparate für die Spritzmalerei werden von der Spezialfabrik für Farbenzerstäuber G. m. b. H., Berlin S., Alexandrinenstr. 35 hergestellt. Diese Firma besitzt auch eine Lehr- und Musteranstalt für Spritzarbeiten und ist deren Besuch jedem Interessenten gern gestattet. — Nicht nur einfache Arbeiten in einer oder zwei Farben werden mit den Spritzapparaten ausgeführt, sondern es kann z. B. jedes Stoffmuster, jede Landschaft etc. auf diese Art genau wiedergegeben werden. Die Farbe wird durch den Luftdruck zerstäubt und so fein aufgetragen, daß die verschiedenen Farben in allen ihren Abstufungen ineinanderspielen. — Zur Herstellung eines solchen Dessins aus mehreren Farbtönen ist es nötig, entsprechende Schablonen für die verschiedenen Farben zu verwenden. Die Anzahl dieser Schablonen entspricht der Anzahl der wiedergegebenen

Fig. I

Fig. III

Farbtöne. — Für jeden Farbton muß also eine Schablone vorhanden sein, und jede Schablone verdeckt das ganze Bild, nur jene Teile freilassend, die mit gleicher Farbe gespritzt werden sollen. Zur Handhabung der verschiedenen Schablonen bedarf es natürlich einiger Uebung.

Die Entstehung eines solchen Dessins z. B. nach Fig. III wollen wir einmal etwas näher ansehen. Zuerst wird mit entsprechender Schablone, die nur diese Teile freiläßt, das hellste Grün der Blätter aufgetragen, dann das tiefere und schließlich das dunkle Grün der Zweige. Die nächste Schablone verdeckt

Fig. II

um alle diese Teile und zeigt im Ausschnitt die Umrisse des Schmetterlings, dessen diese Farben und Schattierungen der Reihe nach ebenso entstehen.

Obwohl schon größere Kunstseidenanlagen und Spitzenanlagen bestehen, so ist zu erwarten, daß sich das Tüchlerspitzenfabrikat in absehbarer Zeit noch in andere Industriezweige der Kunstseidefabrikation einführen wird. Fell aus

Verfahren zur Regenerierung von vulkanisiertem Kautschukabfällen. Dr. Hugo Blöte Frankfurt a. M. (Deutsche Patentanmeldung H. 60100. Klasse 39b. Eingereicht am 23. Dezember 1912, ausgelegt am 25. September 1913.) Beim Kochen von vulkanisiertem Kautschuk mit Dichlorhydrin $CH_2Cl\cdot CHOH\cdot CH_2Cl$ entweicht reichlich Schwefelwasserstoff. Besser noch arbeitet man in Verdünnung und bei niedriger Temperatur. Einige Beispiele mögen die mannigfaltigen Arbeitsweisen, um regenerierten Kautschuk aus vulkanisiertem zu erhalten, veranschaulichen.

I. 2,8 g Gummischlauch wird mit einer Lösung von 40 g Dichlorhydrin in 150 g Benzol auf dem Wasserbad 15 Std. erwärmt, danach mit Wasserdampf das Benzol und Dichlorhydrin abgetrieben und der zurückgebliebene regenerierte Kautschuk mit Alkohol gewaschen. 2,4 g Kautschuk werden zurückgewonnen, der sich nach Vermengen mit Schwefel wieder vulkanisieren läßt.

II. 2,5 g Gummischlauch wird mit 50 g Toluol und 15 g Dichlorhydrin unter Ueberleiten von Kohlensäure 4 Stunden gekocht. Die Weiterbehandlung erfolgt wie in Beispiel I.

III. 2,2 g Gummischlauch wird in kleine Stückchen geschnitten und mit 40 g Epichlorhydrin und 10 g Dichlorhydrin 4 Stunden gekocht.

IV. 1,6 g Gummischlauch wird mit 30 g Amylalkohol und 10 g Dichlorhydrin 7 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, zum Schluß noch ½ Stunde gekocht.

V. 1,4 g Gummischlauch wird mit 72 g Benzol und 20 g Dichlorhydrin im Autoklaven im Paraffinbad erwärmt, bis Benzoldampf aus dem Ventil austritt. Dieses wird nun geschlossen und das Bad 12 Stunden auf 115° erwärmt.

VI. 1,4 g Gummischlauch oder Vollgummi wird mit 40 g Benzol oder Toluol und 10 g Monochlorhydrin 18 Stunden gekocht.

VII. 2,3 g von einem Gummischlauch, der durch langen Gebrauch im Laboratorium hart und vollständig brüchig geworden war, wird mit 120 g Benzol und 30 g Dichlorhydrin 14 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

VIII. In 50 Glyzerin, das in einem auf 120—140° erhitzten Oelbad erwärmt wurde, wird trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die Gewichtszunahme betrug ca. 4 g. Die so erhaltene Lösung wurde mit 70 g Benzol oder Toluol überschichtet, 1,5 g Gummischlauch oder Mantel von Automobilbereifung zugegeben und mehrere Stunden im Sieden gehalten.

IX. 1,4 g Gummischlauch wird mit 40 g Benzol und 10 g Epichlorhydrin 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

X. Die durch Einleitung von gasförmiger Salzsäure in erwärmtes Glyzerin wie im Versuch VIII. erhaltene Lösung wurde mit Benzol überschichtet, umgeschüttelt und ein Stück Gummischlauch zugegeben. Trotzdem sich die Flüssigkeiten nicht mischen, entwickelt sich nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur reichlich Schwefelwasserstoff.

XI. Man läßt 3 g eines zerschnittenen, brüchigen Gummischlauches in 30 ccm Benzol aufquellen und gibt ein ebensoviel Gemisch von mit Salzsäure behandeltem Glyzerin hinzu. Nach 10tägigem Stehen ist fast aller in Lösung gegangen. Der regenerierte Kautschuk bleibt nach Abtreiben des Benzols mit Wasserdampf zurück.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Regenerierung von vulkanisierten Kautschukabfällen, darin bestehend, daß diese Abfälle mit Chlorhydrinen oder den durch Einwirkung von Salzsäure auf Glyzerin erhältlichen Zwischenprodukten behandelt werden. s

Die Verwendung der Kunstseide. (Aus einem in der Plenarversammlung des steiermärkischen Gewerbevereins am 24. Oktober 1913 unter dem Titel „Industrielle Sachverständigen-Gutachten unter besonderer Berücksichtigung der Textilindustrie" gehaltenen Vortrag*) Von Dozent Dr. Richard Schwartz-Wiener-Neustadt.) Die Kunstseide, die vor ungefähr 30 Jahren das Licht der Welt erblickte, wird aus Zellulose in der Weise hergestellt, daß diese durch Behandeln mit chemischen Flüssigkeiten zunächst zu einer klebrigen, fadenziehenden Masse („Spinnlösung") aufgelöst, dann durch Kapillarröhren hindurch in Form sehr dünner Strahlen in eine Flüssigkeit eingespritzt wird, wodurch sie zu feinen Fäden erstarrt. Während der Erfinder, Graf Chardonnet, ebenso wie auch spätere Patentinhaber die Zellulose in Form von Baumwolle verwendeten, wird neuerdings die billigere Holzzellulose als Ausgangsmaterial benützt. Dadurch ist der Preis der Kunstseide, der z. B. vor 14 Jahren (im Jahre 1900) 40 Kronen pro Kilo betrug, auf 14 Kronen im Jahre 1913 gefallen. Diese Chardonnet aus Baumwolle hergestellte Kunstseide (Nitro-, ungarische Kunstseide etc.), hat ebenso wie die als Glanzstoff bezeichnete Kunstseide (Kupfer-, St. Pöltener Kunstseide etc.) durch die aus Holzzellulose fabrizierte Viskosekunstseide einen so gewaltigen Konkurrenten bekommen, daß die Existenzberechtigung der beiden erstgenannten stark gefährdet erscheint und die meisten Fabriken, die noch vor einigen Jahren 30 Proz. Dividende verteilten, gegenwärtig stillgelegt werden mußten.

Von der Maulbeerseide unterscheidet sich die Kunstseide in ihren äußeren Eigenschaften durch den größeren Glanz, ihre geringere Festigkeit, den härteren Griff und durch das höhere spezifische Gewicht. Trotz der der Kunstseide anhaftenden Gebrechen, besonders im nassen Zustand leicht zu zerreißen, hat sie sich neben der viel teureren Naturseide sehr gut eingeführt. Allerdings hängt die Aufnahmefähigkeit des Marktes für Kunstseide sehr von der Mode ab. Da sie sich aber andererseits von Jahr zu Jahr neue Absatzgebiete erobert, nimmt die Produktion konstant zu und beträgt derzeit ca. 7 Millionen kg pro Jahr. Die bekanntesten Verwendungen sind für alle Arten für Posamentierwaren, Krawatten, Kragenschoner für Aufputzartikel in der Damenkonfektion, dann für alle solche Zwecke, bei welchen es weniger auf die Festigkeit des Materiales als auf den großen Effekt ankommt.

Ein Wirkwarenfabrikant ließ einen größeren Posten roher Schafwolltrikotware in einer Lohnfärberei „Echtschwarz" färben. Die gefärbte Ware wurde nachträglich an Konfektionäre verkauft und von diesen solchen in Triest ähnlich wie früher Baumwolltrikots, zur Herstellung von Damen-Badetrikots verwendet. Das erzeugte Badekostüm wurde durch Streifen aus weißer, ungefärbter Kunstseide am Halsrand, an den beiden Aermeln und am unteren Rande verziert. Schon nach einmaliger Benützung dieser Badeanzüge in Meerwasser war die Kunstseide, aber nur an einzelnen Stellen, angefärbt worden und bekam dadurch ein ungewöhnliches bläulichgraues Aussehen. Da bei dem Verkäufer dieser Kostüme zahlreiche Reklamationen über „unechte" gefärbte Ware einliefen, sandte er schließlich seinem Lieferanten, dem Wirkwarenfabrikanten, der er dafür verantwortlich machte, das auch nicht durchgeforderte Material und eine größere Zahl schon gebrauchter Badekostüme mit dem Bemerken retour, daß er dafür Schadenersatz beanspruchen werde, denn er habe seefärbige Ware verlangt.

Der Wirkwarenfabrikant erwiderte, der ja nur die Rohware erzeugte, gab natürlich dem Färber die Schuld und dieser wieder behauptete, die Ware sei ja dem Auftrage gemäß waschecht gefärbt worden. Wieso die Kunstseide angefärbt worden sei, das wisse er nicht. Der Färber behauptete weiter, daß er seit Jahren mit demselben schwarzen Farbstoff Schafwolle färbe und noch niemals einen Anstand wegen zu geringer Waschechtheit gehabt hätte. Im übrigen hätte er weder mitgeteilt bekommen, wozu die schwarzgefärbte Ware verwendet, noch daß sie mit Kunstseide zusammen verarbeitet werde. In keinem Falle würde er auch nur einen Heller Schadenersatz leisten.

So standen Wirkwarenfabrikant, Färber und Konfektionär einander gegenüber. Jeder sich frei von Schuld fühlend. Es war nun meine Aufgabe zu entscheiden, wen von den drei Interessenten nachweislich die Schuld an diesem Falle treffe.

Die mikroskopische und chemische Untersuchung der Kunstseide brachte zunächst darüber Aufklärung, warum nur ein Teil derselben beim Baden durch Meerwasser angefärbt wurde, ein anderer aber nicht. Es war nämlich bei einem und demselben Badekostüm sowohl Chardonnet- als auch Viskoseseide verwendet worden. Diese beiden Seidenarten können unter anderem durch die mikroskopische Untersuchung ihrer Querschnitte von einander unterschieden werden. Nun ist es dem Textilchemiker bekannt, daß sich die verschiedenen Kunstseiden Farbstoffen gegenüber verschieden verhalten. Während nämlich die Chardonnetseide beim Färben sich so wie Schafwolle verhält, wird die Viskoseseide wie Baumwolle gefärbt. Wie weiter konstatiert werden konnte, war jene Kunstseide, die angefärbt wurde, Chardonnetseide.

Der Konfektionär kauft die Kunstseide vielfach vom Zwischenhändler; dieser hat aber meistens Kunstseiden verschiedener Provenienz auf Lager und der Konfektionär, der über die Herstellung und Zusammensetzung der Kunstseide doch näher unterrichtet sein dürfte, glaubte wohl, da eine Kunstseide der anderen ähnlich sieht, dieselben zusammen verwenden zu können. Daß dies aber in vielen Fällen nicht angeht, hat die Praxis schon wiederholt gezeigt.

Ich prüfte ferner den Grad der Echtheit des schwarzgefärbten Trikots. Ein Stückchen des schwarzen Trikots verflocht ich mit weißer Baumwolle und weißer Schafwolle und wusch das ganze mit gewöhnlicher Kernseife und Wasser. Die Seifenlösung trübte sich nur ganz unmerklich, die mitverflochtenen weißen Wollen blieben weiß. Die Ware war also genügend waschecht. Anders stand es jedoch mit der Wasserechtheit. Als ich nämlich zwei Proben von gefärbtem Trikot in Verbindung mit ungefärbter Baumwolle und eben solcher Schafwolle einmal in gewöhnliches Wasser und ein andermal in Wasser, in welchem ich etwas Kochsalz vorher auflöste — um dem natürlichen Salzgehalt des Meerwassers Rechnung zu tragen —, über Nacht einlegte, da zeigte sich am nächsten Tag, daß jene in Salzwasser gelegene Probe nicht nur Farbe genommen, sondern die mitverflochtene Schafwolle (etwas sogar auch die Baumwolle) deutlich angefärbt hatte.

Dieser Versuch bewies einwandfrei, daß das Trikot zwar noch waschecht, nicht aber „meerwasserecht" gefärbt war. Ist muß gestehen, daß diese letztgenannte Echtheit wohl selten mit in Betracht gezogen wird, wenn man in der Praxis von echtgefärbter Ware spricht. Weder der Färber, noch der Wirkwarenfabrikant konnten voraussehen, wozu die Trikotware verwendet werde. Es fiel

*) In diesem Vortrage wurden mehrere textiltechnische und textilchemische Arbeiten, die der Redner entweder im Auftrage der Gerichte oder als Experte von Textilfirmen im Laufe der letzten Jahre ausführte, an Hand von Demonstrationsmaterial (der „Corpus delicti") mitgeteilt.

nir zwar nicht schwer aus der Fülle von schwarzen Teerfarbstoffen einen solchen herauszufinden, mittels welchem auch meerwasserechte Färbungen erhalten werden können. Doch konnte weder der Wirkwarenfabrikant noch der Färber als schuldig bezeichnet werden; vielmehr hatte der Konfektionär selbst die Schuld an Imgam.

Dieser Fall lehrt wohl deutlich, wie notwendig es ist, den Färber — dem ja meist die Schuld bei allen möglichen Anständen gegeben wird — zu informieren, wozu eine gefärbte Ware verwendet werden soll. Da dies aber nicht immer möglich ist, so muß zumindest von dem Auftraggeber der Grad der erwünschten Echtheit genau angegeben werden.

Plastische Masse für Goldleisten. Es wird nachstehende Komposition empfohlen: 8 Teile gequollener Leim von hoher Gallertfestigkeit, 35 Teile Wasser, 40 Teile Schlemmkreide, 14 Teile Papierbrei und 1 Teile Leinölfirnis. An Stelle von Leim kann man zur Herstellung der für Rahmenleisten benutzten Tonholzmassen auch Dextrin oder Kasein als Bindemittel verwenden; diese Massen sind ebenfalls bearbeitungs- und polierfähig sowie bei Mitverwendung von Glyzerin auch hinreichend elastisch. Zur Lösung des Kaseins verwendet man im vorliegenden Fall am besten Kalk oder Borax, und seien nachstehend zwei gut geeignete Kompositionen genannt: 10 Teile Kasein, 12 Teile gelöschter Kalk, 50 Teile Wasser, 2 Teile Glyzerin, 34 Teile Schlemmkreide, 1 Teile Holz- oder Korkmehl. Oder 8 Teile Kasein, 1 Teile Borax, 47 Teile Wasser, 35 Teile Kreide, 4 Teile Asbestmehl. Diese Kompositionen sind in gleicher Weise für Verzierungsmassen anwendbar wie die bekannten Gips-, Zelluloid- und Pappmachémassen. Durch das D. R.-P. Nr. 251342 ist eine plastische Masse aus Leim, Asbest, Wasserglas und Füllmitteln geschützt. Nach dem D. R.-P. Nr. 186388 dient als Bindemittel für Füllkörper zur Erzielung plastischer Massen mit Ammoniak schwach angelöstes Kasein, dem eine härtende Quebrachoextrakt und Hexamethylentetramin zugesetzt werden. In dem D. R.-P. Nr. 234299 wird eine Masse aus Leim, Kupfer oder Zellstoff, Glyzerin, Tannin, Harz und Ammoniak beschrieben. Das D. R.-P. Nr. 24[illegible] bezieht sich auf die Herstellung einer plastischen Masse aus einer Mischung von Kreide, Kaolin, Leinöl, Kopalharz und Paraffin erteilt. Nach D. R.-P. Nr. 212161 wird eine plastische Masse dadurch erzielt, daß man die Füllmittel mit gemahlenem Leim oder Gelatine innig vermischt und diese Pulver dann mit Wasser bis zur Erreichung der gewünschten Konsistenz verknetet. Auch die Abfallauge der Sulfitzellstoffindustrie wird als Bindemittel für plastische Massen benutzt (D. R.-P. Nr. 136344, 112862 u. 131674).
(Technische Rundschau.)

Verwertung von Lederabfällen von Schlagriemen und Treibriemen. Bei der Verwertung solcher Lederabfälle ist zuerst die Größe und auch die zur Verfügung stehende Menge derselben maßgebend. Sind die Abfälle groß (mindestens 1[illegible] 20 cm), so können sie vorteilhaft an Lederausschnittgeschäfte verkauft werden. Kleine Abfälle können verschiedene Verwendung zu Kunstleder, Lederkohle, Ledermehl, als Zusatz beim Trommelpolieren usw. finden. Ueber die Herstellung von Ledermehl und Lederkohle findet sich Näheres in Nr. 34 Jahrgang 1913 der „Werkmeister-Zeitung". Zur Herstellung von Kunstleder verkauft man die Abfälle am besten an eine Kunstlederfabrik. Bemerkt sei noch, daß sich die Verwertung von Lederabfällen zur Herstellung von Lederkohle und Ledermehl nur lohnt, wenn sehr große Quantitäten davon zur Verfügung stehen, da erstens die Anlagen ziemlich kostspielig sind und zweitens auch die Konkurrenz in diesen Artikeln groß ist.
(Werkmeister-Ztg.)

Wozu werden Korkabfälle verwendet? Gegenwärtig werden jährlich etwa 4 Milliarden Flaschenkorke im Gewicht von 500,000 bis 600,000 Kilogramm hergestellt, wobei jedoch gegen 45 Prozent als Abgang wegfallen. Da unsere Technik und Industrie aber längst gelernt hat, auch scheinbar nutz- und wertlose Abfälle zu verwenden, so dienen auch jene Abfälle und ebenso die bereits gebrauchten Korke zu gar vielen Zwecken. Die dünnen Korkplatten, aus denen beim Ausstanzen gewonnen werden können, geben ausgezeichnete Einlagesohlen für das Schuhwerk. Ferner benutzt man sie zur Wandbekleidung, zur Umhüllung von Dampfleitungen und -zylindern und als Schwimmer (Rettungsringe, Korkwesten, Schwimmgürtel u. a. m.) sowie zur Herstellung von Korkteppichen und Linoleumbelag, wofür auch alle sonstigen Abfälle und die zerkleinerten alten Pfropfen benutzt werden. Das zu kleinen Stücken geschnittene Material eignet sich gut zur Füllung von Kopfkissen und Matratzen. Ferner macht man aus zerkleinerten alten Korken und Korkabfällen, mit Zement als Bindemittel sogenannte Korksteine, die wegen ihrer Leichtigkeit und als schlechte Wärmeleiter ein geschätztes Baumaterial für mancherlei Zwecke geben. Man hat sogar schon Pflastersteine aus grob gemahlenem Kork, gemischt mit Asphalt und dergleichen, gefertigt und mit günstigem Erfolg erprobt. Die 1860 vom Engländer Walton erfundene Linoleum- oder Korkteppichfabrikation hat sich zu einem blühenden Industriezweige entwickelt, der seit Jahren auch in Deutschland mit großem Erfolg gepflegt wird. Das Linoleum besteht aus ganz fein gemahlenem Korkabfall, der, mit oxydiertem Leinöl vermischt, auf Jutegewebe aufgetragen wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39a. B. 62032. Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Geweben. — Compagnie française des Applications de la Cellulose, Paris. — 15. II. 11. (1. III. 13.)

81e. C. 22907. Behälter zum Aufbewahren, Transportieren und Abgeben feuergefährlicher und flüssiger Substanzen, welcher durch einen im Innern des Behälters angeordneten, in bekannter Weise bewegten Kolben entleert wird. — Cramer Engineering Company, Pittsburgh, V. St. A. — 5. VI. 12.

29b. O. 8466. Verfahren zur Verarbeitung von Waldenmoos auf spinnbare Fasern und ein anderweitig verwendbares Material. — Oesterreichische Pflanzenfaserwerke Gesellschaft m. b. H., Krems, Mähren. — 14. III. 13.

29a. P. 30554. Vorrichtung zur Herstellung von Fäden oder fadenartigen Gebilden aus Zellulose durch Einspritzung einer Zelluloselösung durch feine Oeffnungen in einen Strom der Fällflüssigkeit. — Auguste Pellerin, Trouville, Frankreich. — 29. III. 13. (1. IV. 13.)

Erteilungen.

12o. 268130. 268236 und 268601. Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 9. VIII. 12, 14. II. 13. 19. XI. 12.

39a. 268037. Verfahren und Maschine zur Gewinnung von Gummi aus gummihaltigen Rinden und anderen Pflanzenteilen. — Fritz Kempter, Stuttgart. — 3. III. 11.

29b. 267994. Verfahren Zelluloid-Haltstoffe, welche in Wasser gelöst oder ausgerührt sind, insbesondere für Lösungen von Farbstoffen und Gerbmitteln aufnahmefähig zu machen. — Carl Spahn, Berlin-Steglitz. — 5. VII. 11.

29b. 267993 und 267998. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. Zus. z. Pat. 267277. — Dr. Carl Harries, Kiel, Bismarckallee 12. — 29. XII. 12.

29b. 268261. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden oder Gebilde aus Kupferzelluloselösung. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Elberfeld, und Dr. Emil Bronnert, Mülhausen-Dornach. — 3. IX. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Beil (Tübingen), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Goosmann (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Flöha i. S.), Professor Dr. A. Jorgensen (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Eberswalde), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Dezember 1913 | [illegible] | 3. Jahrgang Nr. 24

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Neuere Ersatzstoffe und Präparate der Lackbranche.

Von Professor Max Bottler, Würzburg.

In meiner früheren Abhandlung (Kunststoffe 1912, 2, 9) wurde schon erwähnt, daß die Herstellung von Harzprodukten, welche als Ersatzstoffe für natürliche Harze dienen sollen, nur nach patentierten Methoden erfolgt. Hierzu ist weiter zu bemerken, daß von den harzartigen Körpern, die nach den neueren Verfahren erzeugt werden, im ganzen nur wenige für die Verwendung in der Lackfabrikation geeignet erscheinen. Man benutzte seither bei Erzeugung harzartiger Produkte in den meisten Fällen Phenole, Kresole, Alphanaphthol usw., welche mittels Formaldehyd (Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin usw.) bei Gegenwart eines Lösungsmittels (Säure usw.) und eines Verdünnungsmittels kondensiert werden. Von den Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erscheint Bakelite, über dessen Verwendung man schon wiederholt berichtete, besonders deshalb erwähnenswert, weil sich gegenwärtig „Bakelitefirnis" und „Bakelitelack" im Handel vorfinden. Bakelite A (erster Bakelite), welches jetzt in Form gelblichroter oder rötlicher, durchsichtiger, harzähnlicher Bruchstücke, welche einen phenolartigen Geruch besitzen, im Handel vorkommt, ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde und zerbrechlich, es läßt sich leicht zu einem weißgelblichen Pulver zerreiben und ist schmelzbar. In Alkohol (hochprozentig) und Azeton, zwei Lösungsmittele, die für die Lackfabrikation in Betracht kommen, ist Bakelite A löslich. Man kann es deshalb zur Herstellung von sogenannten Bakelitefirnissen verwenden. Letztere sind zurzeit Lösungen von 50 und mehr Teilen Bakelite A in 100 Teilen hochprozentigem Spiritus. Zur Verdünnung des Bakelitefirnisses dient hochprozentiger Alkohol, Azeton, Amylalkohol usw. Von letzterem darf man aber nur eine gewisse Menge zusetzen, da sich sonst der Firnis trübt. Der zur Verdünnung von Bakelitefirnis benützte Alkohol muß unbedingt möglichst hochprozentig sein. Wird z. B. Bakelitefirnis mit Spiritus (85,6 Gew.-% = 90 Vol.-% enthaltend) entsprechend verdünnt und mit dieser Mischung ein Ueberzug auf Glas bezw. Metall hergestellt, so tritt Trübung ein. Allerdings verschwindet letztere meist nach einiger Zeit wieder. Die durch Verdünnung von Bakelitefirnis mit Alkoholen (hochprozentigem Aethylalkohol, Amylalkohol) erhaltenen Präparate heißen „Bakelite-Lacke". Letztere stellen — je nach dem Grade der Verdünnung — gelbe bis hellbräunliche Flüssigkeiten dar, während Bakelite-Firnis in Form einer dicken, rotbraunen Flüssigkeit im Handel vorkommt. Auf Glas, Metall usw. gestrichen erhält man mit Bakelite-Lack und Bakelite-Firnis klare, glänzende Ueberzüge. Auch auf Holz und Pappe lassen sich mit Bakelite-Firnis lackartig glänzende Ueberzüge herstellen; es ist jedoch nötig, mehrfache Anstriche zu machen, da wegen der porösen Beschaffenheit dieser Materialien der erste Anstrich gewissermaßen aufgesaugt wird. Es ist erst in neuester Zeit gelungen, Bakelite-Lack herzustellen, mit welchem man glatte Ueberzüge auf Metall erzeugen kann. Bakelite-Lack und Bakelite-Firnis sind zu vielfacher Benutzung geeignet. Bakelite-Lack findet jetzt hauptsächlich Anwendung zum Ueberziehen von Metallen. Bakelite-Firnis läßt sich z. B. als Schutzanstrich für Metalle — um Rostbildung zu verhindern — gebrauchen. Er dient auch für Anstrichzwecke in Krankenhäusern, Schlachthäusern, Brauereien usw., da er desinfizierende Eigenschaften besitzt. Es dürfte Erwähnung verdienen, daß man weiches Holz durch Imprägnieren mit flüssigem Bakelite A oder mit Firnis und Bakelisieren in ein hartes, wasser- und fäulnisbeständiges Material verwandeln kann, welches sich für Tanks in chemischen Fabriken und Färbereien eignet.

Hervorzuheben ist, daß sich der mit Bakelite-Firnis (bezw. Bakelite-Lack) erzeugte Ueberzug als „widerstandsfähig" gegen die Einwirkung von Chemikalien (verdünnte Säuren, Laugen) erweist. Die mit Bakelite-Lack überzogenen Gegenstände sind auch gegen die Einwirkung von Oel, Petroleum und Spiritus geschützt. Ferner kann dieser Lack zum Lackieren von Gegenständen (z. B. Lampenschirme, Lampenteile), welche der Hitze stark ausgesetzt sind, verwendet werden. Bei längerem Erhitzen geht Bakelite A zunächst in den in der Kälte feste, in der Wärme aber gummiartig plastische, aber unschmelzbare Bakelite B und schließlich in das auch unschmelzbare (im allgemeinen auch in der Wärme nicht mehr plastische) Bake-

lite C über. Letztere sehr widerstandsfähige Modifikation wird bekanntlich technisch vielfach verwertet. Auch Bakelite B, welches z. B. in Aceton oder in Terpineol nur aufquillt, aber nicht löslich ist, eignet sich nicht zur Lackbereitung. Es wurde schon früher erwähnt, daß bei der Kondensation von Phenol (im Ueberschuß) mit Formaldehyd — besonders bei Anwendung von Säure (bezw. sauren Substanzen) — und längerem Erhitzen harzähnliche Produkte gebildet werden, welche wegen ihrer größeren oder geringeren Schmelzbarkeit und Löslichkeit in den in der Lackfabrikation gebräuchlichen Lösungsmitteln (Alkohol usw.) als Ersatzstoffe für natürliche Harze (Schellack, Kopal u. dgl.) dienen sollen. Für diese Klasse von harzartigen phenolartig riechenden Körpern wurde von Baekeland die Bezeichnung „Novolack" in Vorschlag gebracht. Durch Erhitzen im Vakuum läßt sich aus „Novolack" das bei der Herstellung dieses Präparates verwendete überschüssige Phenol beseitigen, es wird aber hierbei die Schmelzbarkeit und Löslichkeit des Produktes verringert und schließlich wird es wieder unschmelzbar. Man kann aus diesem Grunde ein solches Verfahren nicht anwenden, wenn ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösliches und so zur Lackfabrikation dienliches Harzprodukt erzielt werden soll. Neuerdings verwendet man sehr geringe Säuremengen zur Kondensation und erhält besonders hellfarbige Produkte, die Reaktion (Chem. Ztg. 1913, p. 736) erfordert aber dann längere Zeit. Es ist in neuerer Zeit auch gelungen, mittels o-Kresols, das bekanntlich einen unangenehmen Geruch besitzt, nach verschiedenen Methoden[1]) geruchlose harzartige Körper (Novolack) zu erzeugen. Von H. Lebach (Chem. Ztg. 1913, p. 723) wurde darauf hingewiesen, daß der niedrigere Siedepunkt des o-Kresols (188° C) hierbei keine Rolle spielen kann, denn die reine, kristallisierte Karbolsäure mit einem noch etwas niedrigeren Siedepunkt (181—184° C) liefert bekanntlich ein phenolartig riechendes Harzprodukt; auch Bakelite besitzt einen phenolartigen Geruch.

J. Bahrel (D. R. P. 257065 v. 16. 11. 1911) will künstlichen Bernstein mittels Kopal herstellen. Letzterer (z. B. 100 kg) soll zu diesem Behufe zunächst in Aceton (75 kg) oder dergl. aufgelöst werden. Dem entstandenen Brei mengt man dann Farbstoffe (z. B. Ultramaringrün oder weiße Farbe ca. 20—30 kg) bei. Nach gründlichem Mischen wird zunächst bis zum Schmelzen erhitzt, um das Aceton zu verflüchtigen. Bei 300° C ist das Schmelzen in etwa ³/₄ Stunden beendet. Man gießt alsdann die dünnflüssige Masse in Formen und läßt sie unter Preßdruck erkalten. Das Preßgut wird in beliebige Stücke geschnitten und er soll dann wie echter Bernstein verarbeitet werden können.

Chemisch indifferente Anstrichs- und Imprägniermittel können mittels hochchlorierter Chlorierungsprodukte (D. R. P. Nr. 268770 vom 13. VIII. 1910 ab, ausgegeben d. 1. Juli 1914 für C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof) vegetabilischer und animalischer Oele, Fette, Wachse, ferner von Chlorierungsprodukten der Harze bezw. ihrer Destillationsprodukte, des Erdöls bezw. der Erdölfraktionen, der Erd- und Montanwachse erzeugt werden. Unter hochchlorierten Produkten der genannten Materialien wurden zunächst solche verstanden, welche man durch sehr energische Einwirkung von Chlor auf die betreffenden Ausgangsstoffe bei höherer Temperatur und ev. unter Druck und Verwendung geeigneter Lösungsmittel herstellte. Da sich alle diese, mindestens 30 Prozent Chlor enthaltenden Produkte (z. B. hochchlorierte vegetabilische Oele, Kolophonium, Harze, Erdöl, Ligroin, Paraffin, Ozokerit, Zeresin usw.) durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse auszeichnen, erscheinen sie zur Verwendung als Anstrichs- und Imprägnierungsmittel sehr geeignet und man benutzt sie auch entweder für sich oder gelöst in verdunstbaren organischen Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Aether, Benzin, Terpentinöl etc.) zu den genannten Zwecken. Die Chlorierungsprodukte lassen sich leicht mit Leinöl, Lacken und anderen Anstrichmitteln kombinieren und die Lösungen (für sich oder in Mischung) sind geeignet zur Aufnahme von Pigmenten (Eisenoxyd, Zinkweiß usw.). Man kann die neuen Anstrich- und Imprägniermittel bei Metallen, Geweben, Holz, Leder und dergl. benutzen. Um hochchlorierte Produkte der oben erwähnten Materialien (Oele — wie Leinöl, Holzöl, Kottonöl — und Harze, z. B. Kolophonium, ferner Paraffin usw.) zu erhalten, leitete man (nach einem früheren Verfahren) Chlor in die Tetrachlorkohlenstofflösung dieser Stoffe zunächst bis zum Sinken der Reaktionstemperatur. Da neuerdings[2]) gefunden wurde, daß die Reaktion beim Sinken der Reaktionstemperatur noch nicht beendet ist, setzte man das Einleiten von Chlor noch weiter fort und erzielte schließlich Produkte von ca. 60 Prozent Chlorgehalt, welche einen ausgesprochenen Harzcharakter besaßen und als Ersatz für natürliche Harze dienen können. In neuerer Zeit (Pat. Boehringer und Söhne, Mannheim-Waldhof) hat sich herausgestellt, daß eine energische Chlorierung der verschiedenen Materialien (Oele, Fette, Harze, Wachse, Paraffin, Erdöl usw.) in Tetrachlorkohlenstofflösung besonders glatt durchführbar ist, wenn man die Einwirkung des Chlors in Gegenwart von ebenfalls aktivem künstlichem oder natürlichem Licht vornimmt. Es ist dadurch gelungen, hochchlorierte feste Körper zu erzielen. Hochchloriertes Kolophonium hat jetzt einen Erweichungs- und Verflüssigungspunkt von 150° bezw. 115°, während es früher — erzeugt durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Harzes in Tetrachlorkohlenstoff bis zum Sinken der Reaktionstemperatur — nur einen Erweichungs- bezw. Schmelzpunkt von 57° bezw. 94° besaß. Die mir zu Versuchszwecken vorgelegten neuen Produkte zeigten ausgesprochenen Harzcharakter. Sie kommen alle in Form geruchloser glänzender Bruchstücke vor, welche sich wie Harze zerkleinern lassen. Von den einzelnen Proben stellt z. B. Nr. a 351 ein fast farbloses, nur schwach gelblich gefärbtes, klares und durchsichtiges Harz dar, das zu einem weißen Pulver zerrieben werden kann. In Alkohol ist das Präparat nicht löslich, jedoch löst es sich klar und vollständig in Tetrachlorkohlenstoff und Terpentinöl, auch in Benzin ist es fast völlig löslich. Die Proben a 260, a 400, a 405, a 418 sind hell (gelbbraun) bis dunkelbraun gefärbt und weisen einen glänzenden Bruch auf. Probe a 422 ist von dunkelbrauner bezw. dunkelgrünlichbrauner Färbung; dieses Präparat erinnert — seinem Aussehen nach — an Kauri bezw. Manilakopal. Aus diesen Lösungen trocknen die neuen harzartigen Körper wie Harze aus. So erhielt man z. B. auf Glas- bezw. Metallplatten, die mit Tetrachlorkohlenstoff-, Terpentinöl- bezw. Benzin-Lösungen der Probe a 351 bestrichen wurden, farblose Ueberzüge. Auch mit Oelen wie Lein-

[1]) D. R.-P. Nr. 201261, 206904, 217726 (Chem. Ztg. Rep. 1908, p. 165, 1910, p. 177).

[2]) D. R.-P. 264987 vom 19. XI. 1910 ab, ausgegeben am 22. 11. 1913 für C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof.

ol und ähnlichen Stoffen bilden sich stark glänzende Häute (Ueberzüge). Die Präparate können allein oder mit Oelen zusammen mit Pigmenten aller Art vermischt werden. Aus den vorliegenden Darlegungen ergibt sich, daß die neuen harzartigen, geruchlosen Produkte für die Lackfabrikation von Bedeutung sind, da sie sich praktisch verwerten lassen. Es dürfte hier noch anzuführen sein, daß man hochchlorierte Derivate vegetabilischer Oele, Fette, Wachse, Erdöle usw., sowie der Erd- und Montanwachse auch als Zusatzmittel zu Kautschuk verwenden kann. Durch Zusatz der genannten Stoffe (z. B. Chlorleinöl), welche harznitigen Charakter haben und spröden Harzen gleichen, läßt sich ein Teil des Kautschuks in wirksamer Weise ersetzen. Es kann auf das diesbezügliche Verfahren (D. R. P. Nr. 262 563 v. 29. V. 1912, ausgegeben 14. VII. 1913) hier nicht näher eingegangen werden. Viele der hochchlorierten Produkte, wie z. B. Chlorparaffin, Chlornaphthalin, zeichnen sich durch große chemische Indifferenz aus. Kochende 55prozentige Salpetersäure, konzentrierte Salzsäure, 50prozentige Natronlauge vermögen auch während längerer Zeit nicht auf die erwähnten harzartigen Körper einzuwirken.

Nach einem eigenartigen Verfahren fabriziert L. Collardon (Franz. Pat. 451 375 v. 20. I. 1913) wasserfeste Schutzlacke und Farben. Phenole werden unter Zusatz von giftigen Metallsalzen (Kupfer-, Blei-, Arsenverbindungen) mit Formaldehyd im Autoklaven kondensiert und dann wird das erhaltene Produkt entwässert. Nach dieser Darstellungsweise erhält man ein Metallsalze enthaltendes Phenol-Formaldehydharz. Der Erfinder vermengt letzteres mit Zelluloseestern und löst er dann (nebst Farbstoff) in Lösungsmitteln, wie Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$), Trichloräthylen (C_2HCl_3, S. P. 88°) usw. auf. Kautschuk und Harze sollen den Phenolen, welche als Lösungsmittel wirken, beigegeben und bei Firnissen auch noch Peroxyde hinzugefügt werden. Das Verfahren dürfte nicht billig zu stehen kommen. L. Collardon benutzt zur Lösung Trichloräthylen, das zurzeit vielfach als Lösungsmittel für Harze und dergl. Anwendung findet. Man gebraucht zu letzterem Zwecke auch Dichloräthylen ($C_2H_2Cl_2$, S. P. 55°), Perchloräthylen (C_2Cl_4, S. P. 121°), Tetrachloräthan ($C_2H_2Cl_4$, S. P. 147°) und Pentachloräthan (C_2HCl_5, S. P. 159°)[1]. Feuers- und Explosionsgefahr ist bei Verwendung dieser Lösungsmittel ausgeschlossen.

Neuerdings werden zur Fabrikation von Zaponlacken statt der teueren Amylazetates bezw. Azetons, Dinitrotoluols usw. die billigen Ester von völlig hydrierten Phenolen, z. B. Zyklohexanolformiat, Zyklohexanolazetat usw. (D. R. P. Nr. 251 351 v. 6. IX. 1911, veröffentl. 18. IX. 1912, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.) mit oder ohne Zusatz von anderen Lösungs- oder Quellungsmitteln verwendet. Die Ester von völlig hydrierten Phenolen sind wenig feuergefährlich, besitzen ein gutes Lösungsvermögen für Nitrozellulose bezw. Azetylzellulose und Kampfer, sind leicht beweglich, verdunsten schnell und hinterlassen die gelösten Zelluloseester in Form eines sehr elastischen haltbaren Ueberzuges. So kann man z. B. eine Lösung von 1 Teil Nitrozellulose und 1 Teil Kampfer in 60 Teilen Zyklohexanolazetat als „Zaponlack" verwenden.

Firnisse sollen nach einem von F. E. Matthews, London (Engl. Pat. 16 277 v. 14. VII. 1911) angegebenen Verfahren in der Weise herzustellen sein, daß man ein durch Polymerisieren von Styrol (C_8H_8) mittels Erhitzen erhaltenes Produkt in flüchtigen Lösungsmitteln, wie Xylol [$C_6H_4(CH_3)_2$, Steinkohlenteerxylol] oder Solventnaphtha auflöst. Styrol ($C_6H_5-CH=CH_2$) findet sich im Steinkohlenteer, wahrscheinlich als Abbauprodukt gewisser Säuren; es stellt eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit dar, welche bei 146° siedet. Beim Aufbewahren verwandelt sich Styrol in das polymere Metastyrol, eine amorphe, durchsichtige Masse. Nach einem Verfahren von A. Cohn, Neukölln (Engl. Pat. 8454 v. 4. IV. 1912)[2] kann man Firnisse und Lacke aus chinesischem Holzöl und Terpenen, Terpenderivaten (Terpineol) oder ätherischen Oelen, welche Terpene mit einem Siedepunkt von mindestens 170° C enthalten, oder mit Terpentinöl, Kienöl, die durch Belichten oxydiert wurden, erzeugen. Empfehlenswert ist ein Zusatz von Trockenmitteln, fetten Oelen, Harzen oder dergleichen.

Zu diesem Verfahren ist zu bemerken, daß man bekanntlich chinesisches Holzöl — nach entsprechender Vorbehandlung — zur Herstellung von Lacken und Firnissen verwenden kann. Das Holzöl wird durch Erhitzen und längeres Stehenlassen „geklärt", wieder erhitzt, wobei es eine dickere Konsistenz annimmt, abgekühlt und mit Bleiglätte vermengt. Dann wird dem Oel die zur Firnisherstellung nötige Menge Terpentinöl beigemischt. In neuerer Zeit werden zur Bereitung von sogenanntem Holzfirnislack an Stelle des Holzöls die freien Fettsäuren dieses Oeles, welche man mittels einer zur Verseifung von Oelen gebräuchlichen Verfahrens gewinnt, verwendet. Man soll bei Verwendung der freien Fettsäuren des Holzöls selbst harte Kopale in Lösung bringen können. Terpene (siehe obiges Pat.) mit Siedepunkten über 170° C sind: Limonen, Dipenten (S. P. 175°), Terpinolen (S. P. 185°), Terpinen (S. P. 180°), Sylvestren (S. P. 176°).

Abgesehen von den bereits besprochenen Präparaten der Lackbranche (Holzölfirnis, Holzölersatz, Lösungen hochchlorierter Derivate vegetabilischer Oele, Harze u. dgl.) verdienen noch einige neuere Lackprodukte erwähnt zu werden. Es ist zunächst hervorzuheben, daß zurzeit allenthalben das Bestreben vorherrscht, solche erstklassige Lackprodukte zu erzeugen, welche den verschiedenen Zwecken der späteren Verwendung in jeder Hinsicht entsprechen. Von den diesbezüglichen Erzeugnissen der modernen Lackindustrie erscheint eine eigenartige emailleähnliche Farbe, genannt „Aropilfarbe", erwähnenswert. Durch richtige Auswahl und passende Zusammensetzung geeigneter, jedoch in der chemischen Industrie bereits bekannter Rohstoffe sowie auch sorgfältige Durchführung des Schmelzprozesses und langer Lagerung ist es gelungen, ein Lackprodukt herzustellen, das besonders in bezug auf Ausgiebigkeit, Trockendauer, Elastizität, Säure- und Alkalifestigkeit und Wetterbeständigkeit weitgehenden Ansprüchen genügt. Aropilfarbe (Rosenzweig u. Baumann, Kassel) ist eine sehr gut deckende Hochglanzfarbe, welche sich bei den von mir angestellten Versuchen sowohl gegen Säuren (z. B. 10prozentige Salzsäure, 25prozentige Schwefelsäure) als auch Alkalien (z. B. 10prozentige Ammoniakflüssigkeit, 25prozentige Lauge, Sodalösung) und Kochsalzlösung (10prozentig) sehr widerstandsfähig erwies. Da ferner die Aropilfarbe auch Widerstandsfähigkeit gegen die Atmosphärilien besitzt und sogar auch ca. 6wöchentliche Einwirkung der letzteren unverändert blieb und dabei ihr Glanz erhalten blieb, ...

[1] Konsortium für Elektrochem. Akt.-Gesellschaft, Wien I, Tegetthoffstraße.

[2] Chem. Ztg. Rep. 1913, p. 512.

so dürfte sich den von mir früher besprochenen Emaillelackfarben, welche gewissermaßen als **Ersatzprodukte für japanische Lack** dienen können, zuzurechnen sind.

Im Handel kommt unter der Bezeichnung „**Ferrol-Kopalith**" (Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert, Biebrich a. Rhein) ein Lackprodukt vor, das als „Säure und Rostschutzlack" dienen soll. **Ferrol-Kopalith** stellt eine rotbraune, lackartige Flüssigkeit dar, mit welcher man auf Metallplatten gelblich gefärbte, glänzende Ueberzüge herstellen kann, die sich z. B. gegen Säuren widerstandsfähig verhielten. Auf Grund mehrerer Versuche konnte auch festgestellt werden, daß „Ferrol-Kopalith" als **Rostschutzlack** sehr gute Dienste leistet.

Bezüglich der jetzt vielfach benutzten **Zapon- und Kollodium-Lacke** ist anzuführen, daß sie infolge des zu schnellen Verdunstens der Lösungsmittel ungemein rasch trocknen. Die mit solchen Lacken hergestellten Ueberzüge neigen deshalb zum Rissigwerden. Um letzteres zu verhüten, fügt man in **neuerer Zeit** den genannten Lacken 3 Prozent Rizinusöl bei. Durch Versuche ließ sich einwandfrei ermitteln, daß ein solcher Zusatz ein zu schnelles Trocknen und damit auch das Rissigwerden verhütet. Weiter wurde gefunden, daß durch Zusatz von Rizinusöl, welches in einer Menge bis zu 3 Prozent (vom Lackgewicht) Anwendung finden kann, auch die Haltbarkeit der Zaponlacke erhöht wird. In **neuerer Zeit** wird im Automobilbau und in der Aviatik statt der feuergefährlichen Zelluloidlacke **Zellon**, über das in dieser Zeitschrift schon wiederholt berichtet wurde, verwendet. Da sich mittels Zellonlösungen auf Aeroplantragflächen wasser- und gasdichte, glatte, **emailleartige** Ueberzüge herstellen lassen, die weder durch Oel, noch durch Benzin, Benzol, Petroleum oder Seife angegriffen werden, so wurden zunächst für die Zwecke der Aviatik Zellonlösungen bzw. Zellonlacke (Zellonaeroplanlack, Hydroplanlack) verwendet. **Gegenwärtig** kommen **Zellonlacke** (**Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft** Köln a. Rhein, Pat. Eichengrün), meist in Form farbloser oder schwach gelblich gefärbter Flüssigkeiten, welche einen eigenartigen, durchdringenden Geruch und eine dünn- oder dickflüssige Konsistenz besitzen, in Handel vor. Man kann die Lacke durch Eintauchen, Aufgießen und Aufwalzen, sowie auch durch vorsichtiges Streichen (mit ganz trockenen Pinseln) verarbeiten. Es lassen sich auf den zu behandelnden Gegenständen (z. B. Maschinenteile) einheitliche, zusammenhängende, homogene, farblose oder gefärbte Ueberzüge erzeugen, welche nicht nur **isolierend** wirken, sondern auch **Schutz gegen Feuchtigkeit**, Fette, Oele sowie gegen Petroleum, Benzin, Schmieröle, Luftoxydation usw. gewähren. Wegen der Flüchtigkeit der Lösungsmittel trocknen die Zellonlacke in der Kälte ungemein rasch ein und die Erhärtung der Ueberzüge erfolgt in kürzester Zeit. Eine Ofentrocknung ist im allgemeinen nicht erforderlich; nur für gewisse Zwecke, z. B. bei der Drahtisolation, erwärmt man behufs Beschleunigung des Trocknens auf ca. 30 bis 40° C. Zur Vermeidung von Feuchtigkeitsanziehung und Schleierbildung wird das Trocknen der konzentrierten Tauchlacke zweckmäßig unter Schutz vor Luftzug in einem geschlossenen Raume oder Behälter vorgenommen. Auf die vielen Anwendungsgebiete der Zellonlacke kann hier nicht näher eingegangen werden.

Gummierte Stoffe.

(Schluß.)

Von Gerhard Hübener

Ein geringes Verdecken durch den Puder läßt sich jedoch nicht vermeiden und muß daher mit Rücksicht hierauf die Farbe stets entsprechend etwas heller, dunkler oder greller gewählt werden. Der eingepuderte Stoff wird dann auf einer Bürstmaschine abgebürstet, wodurch der Puder gleichmäßig verteilt und der Ueberschuß desselben entfernt wird; alsdann läuft der Stoff noch durch die Walzen eines Kalanders, wobei erreicht wird, daß der Puder mehr in die Mischung eingedrungt und die Oberfläche glatt wird. Nachdem dies geschehen ist, wird die gummierte Seite kalt vulkanisiert. Der Stoff gleitet zu diesem Zweck straff gespannt mit der gummierten Seite über eine aus einem Holzkasten, welcher mit Bleiblech ausgeschlagen ist, ein wenig hervorragende Holzrolle. Der Kasten ist kurz vorher mit der frisch bereiteten Vulkanisierflüssigkeit, welche aus einer Lösung von einem bis zwei einhalb Teilen Schwefelchlorür in hundert Teilen Schwefelkohlenstoff besteht, gefüllt worden. Die Walze, welche in die Flüssigkeit eintaucht, nimmt nun bei ihrer Umdrehung so viel von derselben mit, daß die Gummischicht des Stoffes genügend von ihr benetzt wird, um zu vulkanisieren. Sofort nach diesem Prozeß wird dann häufig die gummierte Seite mit Ammoniakwasser abgespritzt, indem man den Stoff unter einem Stahlmesser hindurchzieht, über welchem sich das Gefäß befindet, aus dem ständig das Ammoniakwasser herausfließt. Zum Trocknen läuft der Stoff darauf schließlich über eine Wärmetrommel. Auf diese Weise gelingt es, noch die Vulkanisation gebildete Nebenprodukte wie Salzsäure usw. abzustumpfen und diese und noch vorhandenen Lösungsmittel der Vulkanisierflüssigkeit zu entfernen. Endlich wird der Stoff in einem gut ventilierten Raum 24 Stunden ausgelüftet.

Soll die Mischung aber heiß vulkanisiert werden, so verfährt man in folgender Weise. Das Gummieren und Einpudern erfolgt in derselben Art wie bei der Kaltvulkanisation. Nachdem dieses geschehen ist, wird der Stoff auf eine Vulkanisiertrommel aufgewickelt, und zwar ohne Zwischentuch so, daß die Gummischichten aufeinanderliegen. Man verfährt dabei in der Weise, daß man zunächst zwei Stoffe, Gummischicht auf Gummischicht, auf eine Holzwalze glatt und mit den Rändern genau übereinanderliegend, ohne jede Falte aufwickelt und dann erst von dieser in derselben Weise auf die Vulkanisiertrommel aufwickelt. Da dieses mit der größten Gleichmäßigkeit zu geschehen hat, muß die Holzwalze während des Abwickelns an beiden Enden gleich stark gebremst werden. Die Vulkanisiertrommel muß vor dem Aufwickeln des zu vulkanisierenden Stoffes mit mehreren Lagen dicker Stoffe, die einseitig oder beiderseitig gummiert und mit der Gewebeseite nach außen aufvulkanisiert sind, überzogen sein, um eine Uebervulkanisation der unteren Lagen des zu vulkanisierenden Stoffes möglichst zu verhindern. Ist der gummierte Stoff dann zur Vulkanisation auf der Trommel aufgewickelt, so wird er bandagiert, das heißt fest und mehrere Male mit Tüchern umwickelt und an beiden Enden der Trommel mit Bändern fest und ganz dicht abgebunden, damit während der Vulkanisation kein direkter Dampf zwischen die Stofflagen eindringen kann, da durch Dampf Flecke und poröse Stellen entstehen und die Farben sich verändern können. Nach dem vollständigen Erkalten, jedoch nur dann,



lassen sich so die behandelten Stoffe ohne Schwierigkeiten voneinander abwickeln und sind dann zum Gebrauch fertig. Will man jedoch durchaus angepuderten Stoff mit vollständig frischen Farben erzielen, so müssen die in Dampf zu vulkanisierenden Stoffe mit gebeuteltem Roggenmehl gepudert werden. Dieser Puder löst sich nämlich nach der Vulkanisation in warmem Wasser von 50—60° C und läßt sich mit geeigneten Bürsten abwaschen. Die Farben treten hierauf in ihrer ursprünglichen Frische wieder hervor. Da dieses Verfahren natürlich für das Waschen besondere Einrichtungen erfordert, so wird dadurch das Fabrikat wesentlich verteuert. Ueberhaupt ist die Heißvulkanisation in diesem Falle teurer und zeitraubend; in den meisten Fällen wendet man daher die Kaltvulkanisation an, weil sie viel einfacher, billiger und mit geringen Einrichtungen durchzuführen ist, zumal bei der Heißvulkanisation trotz sorgfältigem Bandagieren das Aussehen der Farbe der Stoffe sich doch leicht verändert. Allerdings sind die giftigen Dämpfe der Vulkanisierflüssigkeit bei der Kaltvulkanisation nicht gerade ein Vorteil dieses Verfahrens.

Sollen die Farben der gummierten Stoffe Hochglanz haben, so werden dieselben lackiert. Als Lack benutzt man eine Lösung von 35 Teilen Schellack in 25 Teilen Spiritus. Die aufgetragene Schellackschicht darf jedoch nur ganz dünn sein. Man verfährt, um dieses zu erreichen, folgendermaßen: Unmittelbar nach dem letzten Strich auf der Streichmaschine wird die erste Schellackschicht in der Weise aufgetragen, daß der gestrichene Stoff mit der gummierten Seite über eine Rolle gleitet, welche ähnlich wie bei der Kaltvulkanisation in einem Troge drehbar ist und über dessen Ränder hinausragt. Der Trog ist mit der Schellacklösung gefüllt, die durch die Drehung der Rolle auf den gummierten Stoff aufgetragen wird. Die Drehung der Rolle wird dadurch bewirkt, daß vor und hinter dem Lackiergefäß der Stoff durch zwei Rollen niedergedrückt wird, so daß er straff gespannt über die Lackierwalze streicht, wodurch auch ein ganz gleichmäßiges Auftragen des Lackes erzielt wird. Nachdem dieses geschehen ist, erfolgt erst in bekannter Weise die Kaltvulkanisation. Nach der Vulkanisation muß sofort mit Ammoniakwasser gewaschen werden, um schädliche Nachwirkungen des Chlorschwefels zu verhindern. Nach dem Trocknen erfolgt ein nochmaliges Auftragen einer dünnen Schellackschicht in der beschriebenen Weise. Die Heißvulkanisation ist hierbei völlig ausgeschlossen.

Soll endlich ein samtartiges Aussehen erzielt werden, so geschieht das Gummieren in der vorher beschriebenen Weise. Unmittelbar nach dem letzten Strich wird dann auf der Trockenplatte ein Puder von Reis-, Mais- oder Kartoffelstärke aufgetragen und der nicht fixierte Ueberschuß auf der Bürstmaschine vorsichtig abgenommen. Hierauf wird der Stoff entweder kalt oder warm vulkanisiert. Bei der Kaltvulkanisation ist zu beachten, daß die Stärke der Vulkanisierflüssigkeit in hohem Grade ausgesetzt ist und daß sie die für die Vulkanisation sehr unangenehme Eigenschaft besitzt, im Durchschnitt bis zu 20% Wasser aufzunehmen. Da nun einerseits das Schwefelchlorür durch Wasser in Salzsäure umgesetzt wird, andererseits aber durch das schnelle Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine Bildung von Tau, der von der Stärke absorbiert wird, nicht zu vermeiden ist, so würde bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Chlorschwefel die hierbei freiwerdende Salzsäure die Stärke in Dextrin umwandeln und der Stoff anstatt eine samtartige Oberfläche einen unansehnlichen schwarzen Glanz zeigen. Dieser Uebelstand läßt sich aber fast gänzlich durch Anwendung von reinem Benzol als Lösungsmittel für Chlorschwefel und von scharfgetrockneter Stärke in noch warmem Zustande vermeiden. Die Stoffe müssen dann sofort nach dem Pudern mit Stärke und nach dem Bürsten vulkanisiert werden und ist es ratsam, die Manipulationen auf einer kombinierten Maschine hintereinander vorzunehmen.

In neuerer Zeit verwendet man auch immer mehr und mehr organische Farbstoffe zum Färben gummierter Stoffe, doch bedingen diese die Kaltvulkanisation zur Bedingung, da die zarten Farben bei der Heißvulkanisation zerstört werden. Auch bei der Kaltvulkanisation ist besonders darauf zu achten, daß die Farblacke, als welche die künstlichen Teerfarbstoffe zum Färben meist in Anwendung kommen, und alle zu den Mischungen gelangenden Materialien vollständig trocken sind und damit die Bildung von Salzsäure innerhalb der Kautschukschicht möglichst verhindert wird. Die Farben gummierter Stoffe müssen gut wasserecht sein. Wenn auch die Farben durch Salzsäure je nach der Natur des in dem Farblack enthaltenen Teerfarbstoffes verhältnismäßig wenig beeinflußt würden, so würde doch unzweifelhaft die Wasserechtheit schon durch das Vorhandensein einer geringen Menge Salzsäure stark leiden, wenn nicht ganz aufgehoben werden. Bei der großen Anzahl der existierenden Teerfarbstoffe sollte man eigentlich annehmen, daß dieselben zum Färben von Gummimischungen vielfach verwendet werden; dies ist jedoch nicht der Fall und hat seinen Grund darin, daß die Mischungen meist mit Pigmentfarben gefärbt werden. Die meisten Teerfarbstoffe sind aber auch in Wasser löslich und deshalb schon unverwendbar, da gummierte Stoffe vielfach mit Wasser in Berührung kommen. Die Farbe würde daher, weil dieselbe nur mechanisch beigemengt ist, bald herausgelöst sein, die Stoffe würden abfärben. Außerdem besitzen die Teerfarbstoffe als solche eine ganz unscheinbare Farbe. Eine schöne Farbe erhält der Teerfarbstoff erst, wenn seine Lösung stark verdünnt oder wenn er durch Beizen fixiert wird. Nicht zum mindesten ist aber auch der hohe Preis der Teerfarbstoffe für ihre allgemeine Anwendbarkeit hinderlich. Wenn trotz der angeführten Nachteile einige Teerfarbstoffe zum Färben in der Gummiindustrie Eingang gefunden haben, so hat dies seinen Grund darin, daß man sie nicht als solche, sondern auf mineralischen Körpern niedergeschlagen anwendet. Das Verfahren besteht darin, daß man in einer wässerigen Lösung, welche sich in einem Rührbottich befindet, eine entsprechende Menge feinsten Schwerspates aufschlämmt und alsdann unter anhaltendem Rühren eine dem Farbstoff äquivalente Menge Bariumchloridlösung zusetzt; es bildet sich hierbei das Bariumsalz des Farbstoffes, welches sich auf den suspendierten Schwerspat niederschlägt. Der Rührbottich ist heizbar und wird zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Man filtriert alsdann den Niederschlag ab, wäscht ihn bis zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Bariumchlorids aus, trocknet und siebt ihn. Es lassen sich für diesen Prozeß nur saure Farbstoffe verwenden, das heißt solche, welche mit Metallbasen Salze bilden. An Stelle von Bariumsulfat lassen sich auch noch andere Körper verwenden, ebenso statt Bariumchlorid andere Metallsalze, wodurch die Nuance des entstehenden Farbstoffs variiert werden kann. Z. B. wird für rote Farblacke häufig fein gepulvertes und geschlämmtes Minium verwendet. Durch die eigene schöne rote Farbe des Miniums wird die Schönheit des erhaltenen Farblackes noch wesentlich erhöht. Die so hergestellten Farbstoffe kommen unter den verschiedensten Phantasienamen in den Handel. Zu ihnen gehören vor allem die verschiedenen Sorten von künstlichem Zinnober. Bei Heißvulkanisation ist bei diesen darauf zu achten, daß sie ohne Verwendung von Minium (Bleimennige) hergestellt sind, da Bleiverbindungen sich unter Bildung von Bleisulfid bei der Heißvulkanisation schwärzen. Die Anforderungen, die demnach an diese

Farbstoffe gestellt werden müssen, sind folgende: Vollkommene Unlöslichkeit in Wasser, Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit Schwefel (Heißvulkanisation) und gegen Salzsäure (Kaltvulkanisation). Auch müssen diese Farben lichtecht sein. Es ist nun bei den organischen Farbstoffen nicht nötig, daß sie der Mischung beigemischt werden und so die ganze Masse färben, sondern es läßt sich mit ihnen durch Aufdrucken noch eine schöne gleichmäßige Färbung der Oberfläche erzielen. Zu diesem Zweck wird die aufgestrichene, noch klebrige Gummischicht mit ganz staubfein gepulvertem Oxymaltolen behandelt und auf die derart präparierte Gummilage mit Farblacken gedruckt. Die hierzu verwendeten Farben müssen allerdings äußerst farbkräftig sein. Eine andere Art des Färbens von gummierten Stoffen mit organischen Farbstoffen ist die mit benzinlöslichen Farbstoffen; es finden die benzinlöslichen Farbstoffe vielfach Verwendung zur Herstellung von Bettstoffen, da es hierbei nur nötig ist, den Farbstoff in Form einer konzentrierten Benzollösung der mit Benzin zu einem Brei angerührten Gummimischung einzuverleiben, um eine gleichmäßige Färbung zu erzielen, und zwar sind die besten Effekte um so ausgiebiger, je weniger deckkräftige Mineralstoffe wie Zinkweiß oder Lithopone die Gummimischung enthält. Denn ist der zu färbende Körper durchscheinend und farblos, so ist nur wenig Farbstoff erforderlich, um ihm die gewünschte Farbe zu verleihen und der erhaltene Farbton kommt dem des angewandten Färbemittels sehr nahe. Ist dagegen der Körper undurchsichtig oder sogar dunkel gefärbt, so ist viel Färbemittel erforderlich, um die angestrebte Farbe zu erreichen. Die schließlich erhaltene Nuance weicht auch erheblich von der des angewandten Farbstoffes ab. Je durchsichtiger und heller also der zu färbende Körper ist, desto leichter und immer läßt er sich färben. Anders verhält es sich mit den Farbstoffen selbst. Diese besitzen eine um so größere Färbekraft, je undurchsichtiger und dunkler sie sind. Das Färben mit benzinlöslichen Farbstoffen besitzt gewisse Ähnlichkeit mit dem Färben der Textilfabrikate; jedoch stellen erstere keine Verbindungen des Gummis mit dem Farbstoff dar, sondern sind vielmehr als Lösungen im Kautschukkohlenwasserstoff zu betrachten. Die benzinlöslichen Farbstoffe werden hauptsächlich wie auch die Farblacke bei der Kaltvulkanisation verwendet. Es erfordert diese Methode nur sehr wenig Farbstoff, wodurch die Anwendung dieser Farbstoffe trotz ihres hohen Preises ermöglicht wird. Bei heißvulkanisierten Waren, welche meistens viel Mineralstoffe enthalten, würde eine große Menge Farbstoff erforderlich sein, um eine schöne Farbe zu erzielen, wodurch der Preis des Fabrikats erheblich gesteigert würde. Auch leidet das Feuer dieser Farben merklich durch Heißvulkanisation. Erhält die Gummimischung Faktiszusatz, so kann man beim Färben der Mischung mit benzinlöslichen Farben auch in der Weise verfahren, daß man das zur Faktisbereitung dienende Öl intensiv färbt oder dem Gemenge von Rüböl und Chlorschwefel den ungelösten Farbstoff zusetzt. Mit Schwefel durch Erhitzen gewonnener Faktis kommt natürlich hierbei nicht in Frage. Was die chemische Zusammensetzung der benzinlöslichen Farben anlangt, so ist zu bemerken, daß dieselben meist basische Farbstoffe sind, welche mit Harz und Fettsäuren gekuppelt sind und wodurch sie die Fähigkeit erlangen, in Benzin, Benzol, Öl usw. löslich zu werden. Die wichtigste Anforderung, die man noch an benzinlösliche Farbstoffe stellen muß, ist ihre absolute Unlöslichkeit in Wasser. Ist ein solcher Farbstoff auch nur spurenweise in Wasser löslich, so gibt der damit hergestellte Artikel beim Zusammenbringen mit Wasser Farbstoff ab, er wird häßlich und unansehnlich und verdirbt daher noch andere mit ihm in Berührung kommende Sachen. Ferner müssen die Farbstoffe eine gewisse Lichtechtheit besitzen und dürfen durch Säuren nicht angegriffen werden, da die bei der Kaltvulkanisation entstehende Salzsäure sonst den Farbstoff zerstört oder wasserlöslich macht. Trotz der zahlreichen, künstlichen organischen Farbstoffe, deren Anwendungsformen für die Gummiindustrie im Vorstehenden kurz beschrieben wurden, wird der weitaus größte Teil der gummierten Stoffe, besonders seit der Einführung der Heißvulkanisation für letztere, in der althergebrachten Weise mit anorganischen Farbstoffen gefärbt. Man verwendet zur Rotfärbung entweder Goldschwefel oder Zinnober, weniger häufig gemahlenen Eisenrot. Für schwarze Farben dient Ruß oder Nigrosin. Zinkweiß oder Lithopone finden für weiße Artikel Verwendung. Rosafarbe erzielt man durch ein Gemisch von Zinnober und Schwefelzink. Braun erzeugt man durch Sepia oder Kasseler Braun, blaue fast ausschließlich durch Ultramarin, einer Farbe, deren chemische Konstitution noch nicht ganz aufgeklärt ist. Als gelbe Farben verwendet man Ocker, Chromgelb oder Kadmiumgelb. Chromgelb ist jedoch nur für die Kaltvulkanisation brauchbar, da bei der Heißvulkanisation sich Chromgelb durch Bildung von Bleisulfid schwarz färbt. Grüne Farben sind außer zu Gummierungen von Mantelstoffen fast gar nicht in Gebrauch. Als Farbstoffe wurden hierzu Zinkgrün, eine Verbindung von Zinkoxyd und Kobaltoxydul, seltener Chromgrün oder Chromoxyd verwendet. Als neueste Errungenschaft in der Gummistoffärberei wäre noch der Bronzeaufdruck zu erwähnen. Bei diesem läßt sich ebenfalls nur die Kaltvulkanisation anwenden. Es ist dabei zu beachten, daß die meisten Bronzen aus Zinn- und Kupferlegierungen bestehen, daß Kupfer auf kaltvulkanisierten Gummi schädlich einwirkt und ihn in kurzer Zeit durch Oxydation vollständig zerstört. Tatsächlich zeigen denn auch kupferhaltige Zinnbronzen eine ähnliche ruinöse Wirkung, besonders da die bei der Kaltvulkanisation unvermeidliche Einwirkung des Chlorschwefels auf das Kupfer die Reaktion noch verstärkt. Als sehr gut anwendbar haben sich jedoch bis jetzt reine oder gefärbte Aluminiumbronzen bewährt. Statt der Färbung mit Mineralfarben oder terpentinlöslichen Fett- und Harzfarblacken werden nach dem Franz. Patent Nr. 450507 vom 13. November 1912 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld Farbstoffe wie Thioindigoscharlach R, Indanthren- und Pyranthronfarbstoffe, ferner gewisse Azofarbstoffe wie Helioechtrot u. a. (6—8 T.) mit Ebonit u. dgl. (100 T.) vermischt und dann bei 170° C vulkanisiert. Eine Zersetzung der Farbstoffe findet hierbei in keiner Weise statt.

Nicht so willkürlich wie z. B. bei Bettstoffen ist die Wahl der Farbe für die gummierten Ballonhüllen. Diese zeigen meist eine gelbe Farbe und das aus einem ganz bestimmten Grund. Die Stoffe, welche für die Ballonhüllen verwendet werden, müssen vor allen Dingen gasdicht gemacht werden und um dieses zu erreichen, überzieht man sie mit einer verhältnismäßig dünnen Gummischicht. Gummi wird nun aber vom Licht, besonders bei direkter Bestrahlung schnell und gründlich zerstört, folglich müssen auch die gummierten Ballonhüllen, die ja dem Sonnenlicht ungeschützt preisgegeben sind, in kurzer Zeit undicht werden, wenn sie nicht auf irgend eine Weise vor dem Einfluß des Lichtes geschützt würden. Es ist nun nachgewiesen worden, daß besonders die violetten und ultravioletten Strahlen des Lichtes die Zerstörung des Gummis bewirken. Es muß daher vor allen Dingen dafür gesorgt werden, daß die Gummischicht möglichst vor der schädlichen Einwirkung der ultravioletten Strahlen des Sonnenlichts geschützt wird. Versuche, welche dahingehend ausgeführt wurden, ergaben nun, daß Stoffe, die mit Chromgelb (neutralem chromsaurem Blei) oder Anilingelb gefärbt wurden, die ultravioletten Strahlen auffingen und unwirksam machten. Aus diesem Grunde findet man fast immer die Ballon-

stoffe gelb gefärbt. Mit Bleichromat gelb gefärbte gummierte Stoffe lassen sich aber schwer heiß vulkanisieren, da sich hierbei der Schwefel leicht mit dem Blei des Chromates zu Schwefelblei verbindet und die gelbe Farbe in eine die ultravioletten Strahlen nicht aufhaltende schwarze Farbe verwandelt würde. Man hilft sich hier in der Weise, daß man als äußerste Schicht der Ballonhülle eine gefärbte gummierte Stofflage verwendet, welche nicht vulkanisiert wurde, und da unvulkanisierter Gummi bei weitem nicht so gasdicht ist wie vulkanisierter, unter diese eine vulkanisierte ungefärbte gummierte Stoffschicht legt. Bei der Anilinfärbung ist diese Maßregel nicht erforderlich, doch muß auch hierbei vorsichtig vulkanisiert werden, um den Farbstoff nicht zu zerstören; andererseits ersetzt sich Anilingelb schnell, so daß eine geeignete Färbung an, so daß die schützende Wirkung ebenfalls illusorisch geworden ist. Nach dem Verfahren von E. Miedel und A. Karpinsk, Riga (D. R. P. Nr. 261921 vom 4. Januar 1912) soll bei der Herstellung gummierter Stoffe vollständige Vulkanisation und hohe Elastizität und Weichheit des Endproduktes dadurch erreicht werden, daß schwere Kohlenwasserstoffe der üblichen Vulkanisierflüssigkeit aus Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff o. dgl. von vornherein beigegeben werden. Beispielsweise wird der auf übliche Weise fertig gummierte Stoff kalt vulkanisiert und gleichzeitig mit schweren Kohlenwasserstoffen behandelt, indem bei Zimmertemperatur eine umlaufende Walze auf den vorbeigleitenden Stoff die kombinierte Flüssigkeit, bestehend z. B. aus 75% Schwefelkohlenstoff, 3,5% Chlorschwefel und 21,5% schweren Kohlenwasserstoffen (Mineralöl, Paraffinöl, Ceresinöl, Ozokeritöl, Vaselinöl u. dgl.) aufträgt. Der Stoff gleitet dann über eine auf etwa 30° C angewärmte Trommel zur Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes, worauf er in einem Raum von Zimmertemperatur frei aufgehängt wird und hier etwa 24 Stunden verbleibt. Der Stoff ist dann fertig zum Aufwickeln und zum Versand. Man kann jede Seite des Stoffes einzeln vulkanisieren.

Die aus der Patentliteratur bekannten Isoliermassen für elektrische und andere Zwecke (außer Phenol-Formaldehydprodukten und Korkmassen).

Zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch, Berlin. (Schluß.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
George Kelly in Hinsdale (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 844139	Papier wird mit einem Gemisch von Natriumsilikat, Schmirgel und Bleiweiß behandelt = Isoliermittel.
George Kelly in Hinsdale (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 844140	Zeitungspapier o. dgl. wird mit Wasserglas, Schmirgel und Kautschuk geschichtet und erhitzt = Isoliermasse.
J. J. Kessler in St. Louis	Amerik. Patent Nr. 846271	Gemisch eines sikkativierenden Minerals mit Öl, getrocknet und gemahlen = Isoliermasse.
L. H. Bennett in Bellows Falls (V. St. A.)	Amerik. Patent Nr. 865085	Kasein wird in Gegenwart von Borax, Wachs, Asphalt, Talk o. dgl. fixiert, sauer reagierende Stoffe gefällt = Isoliermaterial.
Ch. L. Norton in Manchester	Amerik. Patent Nr. 866600	Gemisch eines porösen Körpers mit einem oxydierenden Stoff (Magnesiumsuperoxyd enthaltend) und einem verflüssigten Kohlenwasserstoff = Isoliermasse.
George Kelly in Hinsdale (Illinois)	Amerik. Patent Nr. 870365	Mit Kunstseidung imprägniertes Papier = Material für Isolierzwecke.
Nathan Boone in Alexandria	Amerik. Patent Nr. 884600	Gemisch von Asbest, Teer, Fett oder Mineralöl, Ton, Holzteer und Glaston = Isoliermasse.
H. von der Heide in Unterh. (Westf.)	Amerik. Patent Nr. 905287	Gemisch von Sand mit schwerem Teeröl, mit Alkali gereinigt und mit einem anorganischen Salz verfilzt = Isoliermasse.
P. P. Cessna und W. H. Young in Schenectady	Amerik. Patent Nr. 910181	Erhitzen und gepreßtes Gemisch von faserigem Material (gemahlener Schiefer), Seifen und Talkum = Isoliermasse.
Mrs. Della Mc Gerry in Kalamazoo (Mich.)	Amerik. Patent Nr. 931010	Gemisch von gemahlenem Asbest, pulverisiertem Rosin (Ulme), angefeuchter Säure (Essigsäure) auf einer alkalischen Substanz = Isoliermasse.
Francis J. Conkey in Auburn (New-York)	Amerik. Patent Nr. 939962	Gemisch von Asphalt, Teer oder Pech, Baumwolle oder dgl. und Ceresinwachs = Isoliermaterial.
Valentin Alex Noodt und Georg Glitsche in Hamburg-Altona	Amerik. Patent Nr. 961585, brit. Patent Nr. 4547/1900	Gemisch von blattförmiger Holzfaser mit Pech, Harz oder Asphalt = Isoliermaterial.
Leo H. Baekeland in New York	Amerik. Patent Nr. 967699	Bakelit mit Füllstoffen gemischt = Isoliermasse.
John B. Hall in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 1000598	Gekauterte Gewebe werden mit einer wässerigen, eine Eiweiß oder Gummiartige und eine wässerige Substanz enthaltenden Tonemulsion gemischt und getrocknet = Isoliermasse.
R. C. Leggat in Niagara Falls	Amerik. Patent Nr. 1006130	Gemisch von (rotem) Gummi, Gummigutt, Schellack, Asphalt usw. und verseiften Terpentin, Schwefelsäure und Alkohol = Isoliermasse.
Edward Forster in Auckland (Neu Seeland)	Amerik. Patent Nr. 1010270	Gemisch von Metalloxyd, Asbest, Öl, Asbest und Wasser = Kesselisoliermasse.
Edwin Taylor in Brooklyn	Amerik. Patent Nr. 1020700	Gemisch aus Ton, Kohlensäure und asphaltisiertem Öl = Isoliermaterial.
Thomas Edward Conway in Galena (Kansas)	Amerik. Patent Nr. 1020901	Man erhitzt Eisenoxyd (Eisenoxyduloxyd), Bleiglätte, Kupferoxyd und Pech = Isoliermasse.
A. R. Müller in London	Amerik. Patent Nr. 1022695	Asbest wird mit wenig unverseiftem Öl gemischt und erhitzt = Isoliermasse.
Emile Hemming in Lasalle (New Jersey)	Amerik. Patent Nr. 1023260	Man mischt und erhitzt Asphalt, Kolloxin und den erhaltenen Rückstand des Anthracenöls = Isoliermasse.
William Edward Nielsen in Chatou (Frankr.)	Brit. Patent Nr. 1025181	Gemisch aus Asphalt, Tetrafel und Sand = Isoliermasse.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Franck Lambert in London	Brit. Patent Nr. 295/1880	Magnesiumsilikat, Schlacke oder Kieselsäure wird mit Pech, Teer, Gummi K[illegible], Indian oder Harz gemischt = Isoliermasse
Dr. H. Aron in Berlin	Brit. Patent Nr. 2948/1882	Kohlenstoffhaltige Masse mit Dextrin (Bleioxyd), Kalium oder Kohle = Isoliermasse
James Greenwood in Bacup (Lancashire)	Brit. Patent Nr. 2984/1883	Gemisch aus Schlacke, hydraulischem Kalk und Teer oder Pech = Isoliermasse
Maximilian Ziegler in Buckland (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 6953/1883	Gemisch von Kautschuk, Antimonsulfid, Schwefel, Teer, Magnesiumcarbonat, Zinkweiß, Asbest, Bleisuperoxyd u. dgl. = Isoliermasse
Murdoch Mackay in Old Kent Road	Brit. Patent Nr. 467/1888	Gemisch von Schwefel, Teer, Pech oder Harz, Silikat (Silicat) und Asbest = Isoliermasse
W. St. Smith in [illegible] (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 42/1890	Guttapercha, Balata, Kautschuk, Vaselin [illegible] Schwarz-Schwefel oder Guttapercha und Balata und Antimonsulfid = Isoliermasse
James B. Williams in Oakland	Brit. Patent Nr. 1878/1890	Kautschuklösung gemischt mit Paraffin (Ozokerit), Harz, Schwefel und Füllstoffen = Isoliermasse
Frederik Richardson in Southampton	Brit. Patent Nr. 10118/1890	Torf, Moosarten, Holzkohle, Paraffin, Öl, [illegible], Lehm und Alaun werden gemischt = Wärmeisoliermasse
J. T. Johnson in Lincolns Inn Fields (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 11158/1890	Gemisch von Kautschuk, Graphit, Asbest und Schwefel = Isoliermasse
M. Mackay in [illegible]	Brit. Patent Nr. 12584/1891	Gemisch von Kopal (Harz), Guttapercha, Stearin, Teer und Asbest = Isoliermasse
W. J. Bache in Surrey	Brit. Patent Nr. 11 821/1891	Gemisch von gepulvertem Schiefer und Sulfat oder Kalk (French chalk) [illegible] Alkalisilikat wird in Chlorcalciumlösung oder Alkalisilikatlösung eingetaucht. Die daraus hergestellten Gegenstände werden mit Teer, Bitumen, Kanadabalsam oder dgl. getränkt = Isoliermasse
James Lang in [illegible]	Brit. Patent Nr. 6740/1892	Gemisch von Stärkemehl, Asbest, Leinöl oder Harz, Zement und Farbstoff = Isolationsbaumaterial
Philip Henry Holmes in Kennebunk (Maine)	Brit. Patent Nr. 15 991/1892 und 15 992/1892	Gemisch aus Graphit, [illegible] Fasern [illegible] einem Bindemittel = Isoliermasse
Ph. H. Holmes in Gardiner (V. St. A.)	Brit. Patent Nr. 15 994/1892	Graphit, Fasern und Wachs = Isoliermasse
Th. V. Marston in St. Queen (Franks)	Brit. Patent Nr. 3 [illegible]/1893	kautschukfreier Asbest und Schwefel erhitzt = Isolierstoffe
Ch. Th. Sansbury in Worcester (V. St. A.)	Brit. Patent Nr. 5733/1893	Vulkanisierter Kautschuk und Bindemittel oder Magnesia, Talk, Asbest, Leinöl, Glyzerin, Bichromat und Ruß = Isolierstoff
Ekenstjerna in Stockholm und [illegible] in Arboga	Brit. Patent Nr. 3048/1894	Sägespäne wird mit Schwefel oder einem Sulfid auf 175 C. erhitzt und es ein Teil Öl zugesetzt = Isoliermasse
Virginia Phosphate Co. in Washington	Brit. Patent Nr. 8337/1895	Gemisch von alkalischen Mineralien mit Kohlenwasserstoffen und ev. Kieselsäuremineral = Isoliermasse
Siemens Brothers u. Co. in Westminster und W. Dieselhorst in Old Charlton (Kent)	Brit. Patent Nr. 8613/1896	Oxydiertes Öl wird mit Meerschaum oder dergl. und Ozokerit, Kautschuk oder Canadabalsam gemischt = Isolierstoff
C. J. Geist in London	Brit. Patent Nr. 22 676/1896	Hanf, Jute oder dgl. Fasern werden in ein Gemisch aus Bleioxyd und gekochtem Leinöl eingetaucht, schließlich gemahlen und mit Schwefel, Guttapercha oder Wachs gemischt = Isoliermasse
W. Moslena in Montclair	Brit. Patent Nr. 9290/1897	Gemisch von Asbest und Asphalt = Isoliermasse
H. Edmund in Westminster	Brit. Patent Nr. 16 120/1897	Oxydiertes Öl und Kork, Talk oder dgl. und [illegible] gemischt = Isolierstoff
[illegible] in South Dareoth und [illegible] in Forest Hill und Mackenzie in Mid-Lothian (Engl.)	Brit. Patent Nr. 22 [illegible]/1897	Zerkleinerter Glimmer und Seide werden mit Harz, Pech oder Schellack gemischt = Isoliermasse
Ch. E. Hansmann in Camberwell	Brit. Patent Nr. 4679/1898	Zelluloid oder Xylonit dient ev. in Gemisch mit Kobaltblau zum Isolieren von Drähten
[illegible] in Crouch End, Thomas in Surrey und Fibrous Manufacturing Co. in London	Brit. Patent Nr. 12 908/1898	Kohlensaure [illegible] mit Mineralien [illegible] und einem Bindemittel (Magnesia und Magnesium oder Zinkchlorid) gemischt = Isoliermasse
John Henry Williams in Hackney (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 24 081/1898	Man mischt ein blasiges Material mit einem Kohlenwasserstoff oder einem Bindemittel und setzt Schellack hinzu
A. J. Jungbluth in Köln a. Rh.	Brit. Patent Nr. 5966/1899	Gemisch aus Trinidad-Asphalt, gebr. Kalk, Tannenasphalt, Zement und Teer = Isoliermasse
W. J. Cuthbert in London	Brit. Patent Nr. 13 846/1899	Glaswolle wird mit Wasserglas imprägniert, getrocknet, mit Harz gesättigt und [illegible] = Isolierstoff
Friedrich H. M. Kaempfe in [illegible]	Brit. Patent Nr. 16 241/1899	Gemisch von Asbest, Schwefel, Harz, Asphalt und Mineralien = Isoliermasse
A. J. Jungbluth in Köln a. Rh.	Brit. Patent Nr. 16 870/1899	Gemisch von Kalziumkarbonat, Asphalt, Naphthalin oder dgl. mit Salmiak = Isoliermasse
Franz Gustav Kleinsteuber in Berlin-Pankow	Brit. Patent Nr. 20 006/1899	Glimmer oder Asbest werden gemischt mit Harz, Holzöl, Kautschuk und Dammarharz = Isolierstoff
F. de Mare und E. Fraisy	Brit. Patent Nr. 3362/1900	Spartgras wird mit Paraffin gesättigt = Isoliermasse
Dr. Emil Teisler in [illegible] bei Leipzig	Brit. Patent Nr. 7097/1900	Gemisch von reinem Kohlenstoff und Teer, Harz oder Pech = Isoliermasse (Dielektrikum)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Marduson in London und Tardan in Lewisham (Kent)	Brit. Patent Nr. 14730/1900	Gemisch von Schwefel, Kieselgur und einem Kohlenwasserstoff geschmolzen — Isoliermasse.
W. Ph. Thompson in Liverpool	Brit. Patent Nr. 26424/1901	Gemisch eines Füllstoffes mit Teer und Kreosotöl = Isoliermittel.
John W. Saukey in Bilston (Stafford)	Brit. Patent Nr. 23490/1901	Gemisch von Kalk, Talg, Bauxit, Kreide o. dgl. und Mahlrückstand (Kohlen) = Isoliermasse.
J. G. Maardt in Kopenhagen	Brit. Patent Nr. 7814/1902	Ein Gemisch von Borkenabfall, Korkabfall, Torfmull u. Torfstreu wird mit Wasserglas imprägniert = Isoliermaterial.
O. T. Hungerford in New York	Brit. Patent Nr. 92 1/1901	Filz wird mit Harz, Bralla, Silikaten, Harz und Paraffin imprägniert = Isoliermasse.
Theophilus Smith in Burton on Trent (Stafford)	Brit. Patent Nr. 17816/1901	Gepreßte Holz, Kohle usf. o. dgl. Faserstoff, Salz, Teer und Kalk = Dichtungsmittel.
R. Abray in Tooting Surrey	Brit. Patent Nr. 18417/1901	Asphalt o. dgl., Manila, Japan, Kreosotmasse, Paraffin, Ceresin, Stearinsäure und Asbest = Isoliermasse.
J. W. Sanday in Bilston (Engl.)	Brit. Patent Nr. 22990/1901	Gemahlener Sandstein, Bauxit o. dgl. mit Mudlpasta und einer Erdölmasse = Isoliermittel.
R. W. James in London	Brit. Patent Nr. 21412/1901	Gemisch dünner Glimmerblättchen mit oxydiertem Öl = Isoliermasse.
L. Randolph in Newark (Essex)	Brit. Patent Nr. 9611/1902	Bündel aus den gebrochenen Gaben der Flachsbrechmaschine werden erhitzt und mit gemahlenem Torf, Wachs, Asphalt und Paraffinöl vermischt = Isoliermasse.
General Electric Comp. in Schenectady	Brit. Patent Nr. 14739/1902	Dünne Glasurplatten werden mit Seidenfäden od. Paraffin verklebt oder gemacht = Isoliermasse.
P. Brenner in Amsterdam	Brit. Patent Nr. 8071/1902, franz. Patent Nr. 320198, österr. Patent Nr. 15214	Asphalt und Petroleum gemischt erhitzt und mit Aluminiumacetat, Aldehyd und Harz gemischt = Isoliermasse.
W. Cl. Johnson und Sydney Paterson	Brit. Patent Nr. 21736/1902	Kanevas wird mit Borax imprägniert und dann mit Glimmerblättchen bedeckt = Isoliermittel.
W. W. Pilkington u. W. B. Ormrody in St. Helens (Lancaster)	Brit. Patent Nr. 21855/1902	Gemisch aus Pech und einem Mineralöl = Isoliermasse.
J. A. Harop in Philadelphia	Brit. Patent Nr. 27786/1903, franz. Patent Nr. 322129 und Nr. 327113	Gemisch aus Asbest, Bimstein, Tonerde, Boraxsalz und Kalk = Isoliermasse.
O. D. Lucas in London	Brit. Patent Nr. 3695/1904	Torf oder Asbest o. dgl. wird mit Porzellanton und einem Bindemittel (Kreosot, Leim, Basalt usw.) gemischt = Isoliermasse.
Staudtalwid in Berlin	Brit. Patent Nr. 8793/1904	Gemisch aus gemahlenem Glimmer und Schellack = Isoliermasse.
L. Grote und B. Ferry in London	Brit. Patent Nr. 21843/1903	Man mischt Magnesiumoxyd, Hydrochlorid mit vegetabilischem Gummi (Tragant) und Aldehydkitt = Isoliermasse.
A. B. Tenger in Manchester und E. A. Claremont in Trafford	Brit. Patent Nr. 22281/1903	Asphaltpech o. dgl. gemischt mit Sand oder Kieselerde = Isoliermasse.
R. Sterne in London	Brit. Patent Nr. 2417/1901	Gemisch von Talk, Paraffinwachs und Graphit = Isoliermasse.
Fentila Ltd. in Manchester und S. Paul in Lancashire	Brit. Patent Nr. 4926/1901	Gemisch von Zelluloid, Harz oder Kautschuk mit Glimmer, Schiefer oder Marmor, Anilin, Terpentin, Rizinusöl und Nitrozellulose-Lösung — Isoliermasse.
Ch. M. Dorman und B. A. Smith in Salford	Brit. Patent Nr. 5368/1904	Gemisch von gepulvertem Glas, Flachsfaser, Gelatine o. dgl. = Isoliermasse.
The British Thomson Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 4402/1904	Gemisch von Asbest, Harz (Kauri, Kopal, Gilsonit) und einem Füllstoff (Schiefer) = Isoliermasse.
Perry Alex Mc. George in West-Hoboken	Brit. Patent Nr. 16112/1904	Gemisch von trockener Gelatine, Ammoniumbichromat und Glyzerin = Isoliermasse.
A. Galpel in Plauen (Sachsen)	Brit. Patent Nr. 13157/1904	Man behandelt den Bast der Mirabay-Baum-Pflanze (Adansonia L.) in Breiform mit Alkali und trocknet ihn = Isoliermasse.
Th. Taylor in Birmingham	Brit. Patent Nr. 19413/1904	Gemisch von Gips, Gummiarabikum und Alaun = Isoliermasse.
A. Kodeeld in Bergedorf	Brit. Patent Nr. 23745/1904	(90%) Fasermasse und Asbest und (10%) Harz od. Gummi = Isoliermasse.
U. A. Marga in Dieghem (Belg.)	Brit. Patent Nr. 25128/1904	Asbest (gep.) Leinöl, Glätte, Manganoxyd werden gemischt, dass die Oelbestandteile zugesetzt und schließlich mit Schwefelsäure gewaschen = Isoliermasse.
G. G. M. Harding-ham in London	Brit. Patent Nr. 26786/1904	Asbest und Leim oder Papier (Manila) in Form von Brei = Isoliermittel.
Arthur Barden Campbell Rogger in Agra (Britisch Indien)	Brit. Patent Nr. 4093/1904	Zum Zwecke einen Körper mit einer Isolierschicht zu überziehen überzieht man seine Oberfläche erst mit Leinöl und dann mit einem trockenen Glimmer.
The British Thomson Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 5370/1905	Man mischt einen oder mehrere Metalloxyde mit einem vegetabilischen Öl, spaltet die Glyzeride löst die Mischung in einem Lösemittel und härtet den auf der Masse auf dem Leiter erzeugten Ueberzug mit Elektrizität = Isoliermasse.
The British Thomson Houston Comp. Ltd. in London	Brit. Patent Nr. 13363/1905 und 13364/1905	Man mischt Metalloxyd mit Leinöl = Isoliermasse.
P. M. Eskari in Ashland (Ohio)	Brit. Patent Nr. 16395/1905	Gemisch von Bleiglätte, Erdwachs, Asbest und Bleioxyd = Isoliermasse.
Ch. Haas in London	Brit. Patent Nr. 14111/1909	Gemisch von Glimmerabfällen, Asbest und Gummi = Isoliermasse.
H. S. Kershaw in Keeley (Engl.)	Brit. Patent Nr. 21622/1905	Gummi der Sapota Mullari wird mit Schwefelkohlenstoff, Aldehydpasta, phat und Teer behandelt = Isoliermasse.

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
Ch. Herr in London	Brit. Patent Nr. 11930/1906	Arbeitsplatten werden mit Teer getränkt und nach dem Auftragen von Schwefel und gepulvertem Glimmer erhitzt = Isolierstoff.
C. Carstairs in Berlin	Brit. Patent Nr. 14061/1906	Gemisch von Asbest und Kopal = Isolierstoff.
Caesar Marrer in London	Brit. Patent Nr. 11388/1906	Man erhitzt Lehmbildner mit Schwefel ev. in Gegenwart von Kautschuk = Isoliermasse.
A. Litaler	Brit. Patent Nr. 16615/1906	Gemisch von Kasein, Gelatine, Kalk, Magnesium, Schwefel, Teer, Glyzerin, Kork- oder Holzmehl wird in Formen gepreßt = Hartgummiersatz.
J. Johnson und J. Tilley in Stockton	Brit. Patent Nr. 21290/1906	Teer wird mit Pech und Teer gemischt = Isoliermasse.
J. Connolly in Hackley b. Manchester	Brit. Patent Nr. 1478/1907	Eine Stearingabfallmasse wird mit Alkali behandelt = Isoliermasse.
The Helical Tube Steam Generator Co. in London	Brit. Patent Nr. 13384/1906 und 4263/1907	Eingedicktes Leinöl und Zinkoxyd oder dgl. wird erhitzt und mit Harz digeriert = Isoliermasse.
S. de Pont in Levenshulme b. Manchester	Brit. Patent Nr. 9267/1907	Gemisch von Holzkohle, Kopal, Lack, Ruß, Gips, Ton, Wachs, Anilin, Glimmer und Pech = Isoliermasse.
Th. Mauriers in Kingston-on-Thames	Brit. Patent Nr. 11499/1907	Petroleum wird destilliert und der Rückstand heiß mit Kaolin gemischt = Isoliermasse.
Th. Merriam in Kingston-on-Thames	Brit. Patent Nr. 11498/1907	Raffinierter Teer wird mit Kaolin gemischt = Isoliermasse.
Anderson Wood Co. in Maine (V. St. A.)	Brit. Patent Nr. 15658/1907	Ziemlich stark Asbest, Einlegen, Faser wird mit Magnesia und gepreßt und dann mit einem trocknenden Kolloid weiter gestellt behandelt = Isoliermasse.
Edm. Müller in München	Brit. Patent Nr. 24053/1907	Asbest, Pech und ein Phenol enthaltendes Öl werden gemischt = Isoliermasse.
Meyer Wildermann in London	Brit. Patent Nr. 16424/1909	Gegen Liter bestehend aus Ebonit oder Kautschuk ausgebildet, andere Isolierstoffe Substanzen und Schwefel gewonnen.
Meyer Wildermann in London	Brit. Patent Nr. 28273/1909	Gemisch aus Kaolin, Kalk, Glas, Kreide, Asbest geformt und mit Wasserglas behandelt = Isoliermasse.
Edward Foster in Auckland (Neu-Seeland)	Brit. Patent Nr. 6163/1910	Gemisch aus Alkalisilikat, Asbest und einem Öl und Alkali u. Dewyl ... = Isoliermasse.
R. C. Sharp in Glasgow	Brit. Patent Nr. 9955/1910	Gemisch aus Pech mit gepulvertem Gneis = Isolierstoff.
K. Müller in München	Brit. Patent Nr. 11998/1910	Asbest und Teer = Isoliermittel.
O. V. Thomas in Penang (Straits Settlements)	Brit. Patent Nr. 28009/1910	Gemisch von Glimmer, Harz und Harzöl = Isoliermasse.
H. P. Kemmerer in Dunedin (Otago)	Brit. Patent Nr. 28634/1910	Gemisch von Mineralbestandteilen Glimmerpulver, Aufsetzgebener Terpentin, gelöster Schwefel und Schellack = Isoliermasse.
The British Thomson Houston Company in Schenectady	Brit. Patent Nr. 175/1911	Asbest wird mit Talg, Schwefel und mit einem trocknenden Öl vermischt, Kautschuk gemischt = Isoliermasse.
G. Kassandi ...	Franz. Patent Nr. 319251	Harze und Öle werden mit Schwefel und Isoriger oder pulverförmigen Mineralstoffen gemischt und erhitzt = Isolierstoff.
M. Hagey	Franz. Patent Nr. 322 d	Kalk oder dgl. und Gelatine oder dgl. = Isolierstoff.
M. Hraey	Franz. Patent Nr. 444638	Erhitztes Gemisch von Leinöl und Bleioxyd und ev. Kopalbarz = Isolierstoff.
Galvolas Filt	Franz. Patent Nr. 326102	Asbest wird mit Aluminiumsulfat, Kaolin, Lacke oder dgl. behandelt und erhitzt = Isoliermasse.
A. L. H. Biyant	Franz. Patent Nr. 343110	Arbeitsmasse und Kautschukbildung gemischt = Isoliermasse.
U. Augusta Marga in Dieghem (Belg.)	Franz. Patent Nr. 348192; Amerik. Patent Nr. 814367	Gemisch von Asbest, Metallpulver und Leinöl = Isoliermaterial.
Neal Middleton	Franz. Patent Nr. 616363	Hitzende (aufl.), Walfisch, Cumaraßwachs aufl. Wachs, Paraffin, Asbest gekochtes Leinöl und Schwefel = Isoliermasse.
George Gustave Thomals und Jean Alcide Cohler	Franz. Patent Nr. 346920	Gemisch aus Holzteilchen, Leim, Harz, Alaun und gelbem Ammoniak = Isoliermasse für Bauzwecke.
Société Leclerq und Mabille	Franz. Patent Nr. 361600	Eiweiß, Kasein und Zinkoxyd = Isoliermasse.
J. A. Yater	Franz. Patent Nr. 369405	Gemisch aus Harz, Zinkoxyd und Mineralsalz = Isoliermasse.
Vaneem Fraßgat Gartileyhafr	Franz. Patent Nr. 372143	Man stellt Blöcke aus abwechselnden Schichten aus Asbest und Wachs oder dgl. her = Isolierdinge.
Zenarita Limited	Franz. Patent Nr. 371150	Traubenfarbige Kladen werden mit Schwefel erhitzt = Ebonitersatz.
Pierre Victor Tarigl	Franz. Patent Nr. 371166	Gemisch von Asbest, Holzmehl, Isolierstoffe, Leim und magnesium Erde, Ton und Kalkerde = Wärmeisoliermasse.
S. Rosa	Franz. Patent Nr. 374614 und 380614	Gemisch aus Asbest, Kalziumsalz, Harz, Teer oder dgl. = Isoliermasse.
Louis Jean Talsalar	Franz. Patent Nr. 381830	Man mischt Asbest, Alabaster, Holzmehl, Versand totgebrannte Magnesia und Wasser = Isoliermassen.
H. M. Provana	Franz. Patent Nr. 387429	Frisches trockenes Kasein wird in alkalischem Wasser gelöst, dann wird eine Lösung versetzt, Salizylsäure zugegeben und Füllstoffe = Isoliermasse.
Arno Krausold	Franz. Patent Nr. 490766	Man läßt Alkali u. Bariumsuperoxyd auf Bitumen einwirken = Isoliermasse.
Anna Krausold	Franz. Patent Nr. 17331 (Zusatz zum Patent Nr. 396760)	Gemisch von Bitumen, Teer oder Kautschuk, Leinöl, Gummi, Harz, Zinkoxyd oder Kalk, Bariumsulfat, Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat = Isoliermasse.
D. Tiner	Franz. Patent Nr. 401664	Pulver aus Glas, Ebonit, Magnesia oder dgl. als Isoliermasse.

Erfinder oder Patentinhaber	Patentnummer	Verfahren
The International Ballgesellschaft Insulators Syndicate Limited	Franz. Patent Nr 418 493	Papierdraht wird mit verkohltem Holzesglasur oder ordnanzia gemischt = Wärmeisolationsmasse
Compagnie Française de l'Amiante du Cap	Franz. Patent Nr 111 221	Gelee(?) Asbestmasse und Asbest = Isoliermittel
C. L. Dubois	Franz. Patent Nr 422 779	Zellstoffbildung = Isolierflüssigkeit
G. V. Thomas	Franz. Patent Nr 126 419	Gemisch von Glimmer, Harz und Hesadil = Isoliermassen.
K. M. D. Syndikate Ltd.	Franz. Patent Nr 421 176	Teer und Asbest werden gemischt, auf 260° C oder höher erhitzt und gepulvert = Isoliermassen.
Saalfeld Rollgaer et Cie	Franz. Patent Nr 426 147	Gemisch von Asbest, Eisenwollgalvan und Gaben oder Kieselsäure = Isolierstoff
Rudolf Reinande und Ernst Kauli	Franz. Patent Nr 421 170	Man erhitzt aus Kautschukabfällen und Öl eine viskose Masse der mischt ihr Ionenfolle anstatt üblichen Öl zu, vulkanisiert das Gemisch, erhält es, unter Idee Kautschukersatzmittel (Guayula Gerepe Balata und dgl.) zu und außerdem Öle, Wundex, Harze und dgl. in geringen Mengen. Hierauf vulkanisiert man das Ganze zur neuen unter Schwefelzusatz = Kunstfasern
Henri Merle	Franz. Patent Nr 431 161	Man mischt Plattenton Asbest Schwefel und Leinöl, erhitzt das Gemisch auf 210–280° C und läßt erkalten = Isoliermasse.
L. F. A. Magdell in Berlin	Oesterr Patent Nr 1133	Bindemittel (Schellack, Kopallack, Sandarak, Bienet und dgl.) und Füllmittel (Kreide, Kaolin) gemischt = Isoliermittel
William James Candaar in London	Oesterr Patent Nr 3411 bzw. Patent Nr 20 934/1899	Rhodonit, Cölnergeas und Kaolinsand werden gewaschen, getrocknet, fragmentiert, mit Natriumsilikatlösung behandelt und in ein heißes trocknendes Öl bei 135° C eingebracht, ausgeschleudert, getrocknet, fein gemahlen und mit gekochtem Leinöl gemischt = Isoliermasse.
Karl Petalkir Ofen-Pest	Oesterr Patent Nr 1088	Gemisch von 40 Gew.-Teil Leinöl, 25 " " Unschlitt 14 " " Hanfsamenöl 2 " " Fichtenharz 4 " " Sodawasserglas 2 " " Wasserglas 14 " " Holzmehl = Dichtungsmasse
Dr. Kilaisen in Bern	Oesterr Patent Nr 12 198	Gemisch aus Magnesia, Chlormagnesium und Silikatlösung = Isoliermasse
St. Antl in Wien	Oesterr Patent Nr 12111	Gemisch von Kalk, Silikatglätte und Pirola Kaolin, Blei, Bister oder Mennige und Pech = Isoliermasse
O. Townsend Hungerford in New-York	Oesterr Patent Nr 13 641	Nitrifiziertes Öl und jede Kieselsäure oder Kaolin = Isoliermasse
John Allen Heany in Philadelphia	Oesterr Patent Nr 17 383	Leinöl wird aus allen Lösungen Anteilen befreit und hierauf mit Bleiglätte und Mangan gekocht = Isoliermasse
H. Slade in Ofen-Pest	Oesterr Patent Nr 11 171	Gepulverte mineralische Füllstoffe und Bitumen werden gemischt = Isoliermasse
Firma Schmidt-gen & Kfalgin Dresden	Oesterr Patent Nr 31 271	Gemisch von flüssigem Alaun und sogen. Schaboll = Isoliermasse.
Adolf Hralav in Prag	Oesterr Patent Nr 36 137	Zellulosehaltige Stoffe mit Ton und Asche und Melasse gemischt = Wärmeschutzmasse.
Oesterreichische Siemens-Schuckert Werke in Wien	Oesterr Patent Nr 43 715	Asbest wird mit einer entsprechenden geringen Menge Teer, Asphalt od. Pech gemischt, die erhaltene Masse zerkleinert und das Pulver mit einer geringen Menge Phenol oder Benzin, Benzol oder einer anderen organischen leicht verdampfbaren Flüssigkeit angefeuchtet und unter hohem Druck in die gewünschte Form gepreßt = Isolierkörper
J. Warbanek in Wien	Oesterr Patent Nr 33 141	Leinöl oder Leinölfirnis, Bleioxyd und Zinkoxyd oder Schwefelsäure = Isoliermasse.
Hans Peter Rasmussen in Dunedin (Neu-Seeland)	Oesterr Patent Nr 15 451	Einem Gemisch von Pulleinöl, Schwefel und Schellack wird eine kleine Menge elastischer Erdharze (Elaterit) zugesetzt = Isoliermasse.
The International Kaltgesellschaft Insulators Syndicate Limited in Paisley (Schottland)	Oesterr. Patent Nr 11 134	Gemisch aus Asphalt und aus Sägemehl, Dreh- Bohroder Hobelspänen gewonnener Holzabfälle = Isoliermasse.
Arthur Stadel in Firma A. Stabel in Düsseldorf	Schweiz Patent Nr 1241	Eine Metallunterlage wird auf beiden Seiten mit einem Belag aus Bodenwassermaterial und so noch mit Metall überzogen = Wärmeisolierschicht für Bauzwecke
Borsari & Comp. in Zollikon bei Zürich	Schweiz Patent Nr 17 538	Verkleidungsplatte aus Asbest (-karton oder -papier), das mit Paraffin, Ceresin oder Kesselsteinwachs (und evtl. Kolophonium) imprägniert oder bedeckt ist.
Adolf Gaslasch in Wien	Schweiz. Patente Nr 2 361 und Nr 22 914	Zwei Mischungen, von denen eine aus Kautschuk, Glimmer und einem Wachs, die andere aus Kautschuk, einem Salz und einem Harz besteht = Isolierung für Kabel.
Andost Gassler & Co. in Gonzonay Genf (Schweiz)	Schweiz Patent Nr. 21 391	Glimmerdraht = als Isoliermasse.
Société Anonyme Maillay & Cie. in Vallorbe	Schweiz Patent Nr 31 911 franz. derzeit Nr 357 119, brit. Patent Nr 11 930/1904	Gemisch von Asbest, Gips und Teer Paragummi und Schwefel = Isoliermasse.
L. Jonas in Stuttgart-Berg	Schweiz Patent Nr 45 231	Lederabfälle und Bindemittel (Magnesiumcarbid-dung) = Isoliermittel.
C. Beiner in Bern	Schweiz Patent Nr 43 996	Gemisch aus Leinöl, Wasserglas Asbest u. Gneiss oder Tonerde = Isoliermasse.
G. Belaar in Bern	Schweiz. Patent Nr 41 589	Gemisch von Wasserglas, Leinöl, Zellulose und Isoliermasse = Isolierstoff
Maschinenfabrik Garlikon in Gerlikon (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr 41 603	Gemisch von Karbonaten und einem Lack = Isolierüberzugsmasse.
O. Olsson in Zürich-Wollishofen	Schweiz Patent Nr 11 364	Reaktionsprodukt aus Holzalkohol und Kohlehydraten = Isoliermittel
Glen Luigi Marsley in Turin	Schweiz Patent Nr 51 748	Gemisch von Schlackenwolle und Asbest oder jedes allein = Isolierstoff

Referate.

C. Harries, „Ueber den Nachweis des Achtkohlenstoffringes in dem normalen Kautschukkerne." (Bericht der Deutsch. Chem. Gesellschaft, 46. Jahrgang, Nr. 12, Seite 2590 ff.) Der rein chemische Nachweis des Achtkohlenstoffringes im Kautschuk ist dadurch gelungen, daß Harries den Kautschuk an Zyklooktandion abbaute. Zuerst [illegible] aus dem Dihydrochlorkautschuk mit Pyridin die Halogenwasserstoffgruppen und Kautschuk regeneriert; letzterer wurde dann mit Ozon in das Diozonid übergeführt. Bei der Spaltung erhielt Harries [illegible] neben den drei verschiedenen Kautschukarten, welche durch Wanderung der Doppelbindungen innerhalb des Achtkohlenstoffringes bei der Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure entstanden sein können. Ein großer Teil Kautschuk wurde [illegible] regeneriert, daneben entstehen aber noch andere Isokautschukarten, worunter neben viel Aureinen [illegible] des Zyklooktandion (1,5) zunächst als das wichtigste erscheint. Der Uebergang des gewöhnlichen Kautschuks in das cyclische Diketon ist folgendermaßen zu erklären:

[illegible]

Dieses Resultat bedarf auch in kolloidchemischer Hinsicht eine neue Wichtigkeit. Das Ausgangsmaterial, der Kautschuk, hat sehr hohes Molekulargewicht, das durch Chlorwasserstoffgas entstandene Produkt zeigt noch dieselbe Natur; erst durch die Wirkung des Ozons findet Depolymerisation statt.

Das gewöhnliche Kautschuk ist nach Harries ein konzentriertes Molekül von mehreren 1,5-Dimethylzyklooktadien-(1,5)-Molekülen, zusammengesetzt von vier, welche bei chemischen Angriffen ganz unabhängig voneinander reagieren. R. Ditmar.

H. Staudinger, E. Endle und J. Herold, „Ueber die pyrogene Zersetzung von Butadien-Kohlenwasserstoffen." (Bericht d. Deutsch. Chem. Ges. 46. Jahrg. Nr. 11, S. 2466 ff. [1913]) Isopren verwandelt sich beim Durchleiten durch eine auf 700° erhitzte Röhre zu 40–50% in einen Teer, der nach Aussehen und Zusammensetzung gewöhnlichem Steinkohlenteer gleicht. In dem Teer lassen sich nachweisen: Benzol, Toluol, Naphthalin, β-Methylnaphthalin, Anthracen und höher molekulare Kohlenwasserstoffe, z. B. Chrysen. Der Rest des Isoprens wird in leichtflüchtige Bestandteile: Butadien und in Case, Wasserstoff, Methan und Aethylen umgewandelt. Ferner [illegible] Reten [illegible]. Die Zersetzung des Isoprens wurde sowohl im Vakuum als auch bei [illegible] Temperatur vorgenommen.

Bei 400–500° und bei Atmosphärendruck ist Isopren zum Teil noch beständig, zum Teil wird es zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen polymerisiert, zu [illegible] Terpen-Kohlenwasserstoffe, die Aehnlichkeit mit denen haben, die sich als Nebenprodukte bei der Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk bilden. Gase treten dabei nur wenig auf, daß aber eine weitere tiefgreifende Veränderung stattgefunden hat, zeigt die Umwandlung eines Teiles des Isoprens in Amylen, wobei sich durch Addition von Wasserstoff in 1–4-Stellung zu Isopren wohl Trimethyläthylen bildet.

$$CH_2{:}C(CH_3){\cdot}CH{:}CH_2 + H_2 = CH_3{\cdot}C(CH_3){:}CH{\cdot}CH_3.$$

Bei 600–700° ist die Umwandlung des Isoprens dagegen fast vollständig; dabei resultiert ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, der deinen terpenartigen Charakter mehr hat, sondern eher Rohpetroleum gleicht. Ferner reichlich Gase, in denen die Aethylen, Propylen und Butadien nachzuweisen waren. Bei Temperaturen über 700° bilden sich auch aromatische Verbindungen, die bei 700° fast ausschließlich, bei 800° allein nachgewiesen werden konnten.

Sehr bedeutend ist weiter der Einfluß der Verdünnung; bei 700° und einem Vakuum von 20–24 mm destilliert fast die Hälfte des Isoprens unverändert; aus dem übrigen entstehen außer Gasen stark ungesättigte Verbindungen, aber kein Teer. Es findet also hier also nur die Zersetzung statt, wie unter gewöhnlichem Druck bei ca. 500°. Noch viel haltbarer ist der, wenn man Isoprendampf bei höherer Temperatur, wenn man ihn nur kurze Zeit hoch erhitzt und rasch abkühlt. So konnte im Isopren-Apparat von Staudinger und Klever Isopren über dunkel glühende Platinspirale bei einem Vakuum von 15 mm mehrmals hindurchgeleitet werden, ohne daß bedeutende Veränderung erfolgte.

Die günstigsten Ausbeuten bei der Herstellung von Isopren respektive Butadien erhält man beim Arbeiten mit stark verdünnten Dämpfen durch möglichst kurze Erhitzung.

Die Bildung von aromatischen Verbindungen erklärt sich in der Weise, daß das Isopren primär zu hydroaromatischen Produkten polymerisiert, diese Terpene werden dann weiter durch Polymerisation oder durch Kondensation mit Isopren, zu höher molekularen Produkten aufgebaut, und der Ueberlauf von Terpenen und Polyterpenen wird sich in bekannter Weise unter Dehydrierung in aromatische Produkte umsetzen. Dabei werden die seitenständigen Isopropyl- wohl hauptsächlich die Isopropylgruppe, abgespalten, wahrscheinlich schon vor der Dehydrierung, weil sich auch bei 600–650° reichlich Case bilden. Die Bildung der Butadiene aus Isopren ist noch nicht völlig aufgeklärt.

Butadien dann [illegible] bei geringerer Zersetzung auch an der Teerbildung beteiligen; ein Versuch zeigte, daß es, wie Isopren, bei 750° in ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwandelt wird. Die Ausbeuten sind hier wesentlich geringer. Auch Dimethylbutadien verhält sich bei höherer Temperatur wie Isopren. Es bildet sich aus ihm bei 800° Teer und in geringer Menge Butadien.

Die Versuche können mit Fragen nach der Bildung des Steinkohlenteers aus Kohle Bedeutung haben, und zwar könnte man annehmen, daß sich die in der Kohle enthaltenen kompliziert gebundenen Verbindungen beim Erhitzen primär in Butadien-Kohlenwasserstoffe spalten, die dann erhitzt den Teer bilden. Für die Teerbildung kommt eine Polymerisation von Butadien-Kohlenwasserstoffen nur in untergeordnetem Maße in Betracht. Die Hauptmenge des Teers wird wohl durch Dehydrierung oder ersten Zerfall der hydroaromatischen Substanzen der Kohle verdanken.

R. Oertel, Zur Kenntnis der Oxyzellulose. (Zeitschrift f. angew. Chemie 26, 316 [1913].)

Die Darstellung der Oxyzellulose des Verfassers[1] geschah abweichend von den Arbeitsweisen anderer Autoren wie Witz[2], Nastukoff[3], Tollens[4] und Vignon[5], nämlich durch elektrolytische Oxydation der Zellulose im neutralen Chlorkaliumbade. Die Zellulose wird während der Stromeinwirkung dauernd verändert, und ein bestimmter Endzustand nicht erreicht. Wenn 90 bis 91 Prozent der angewandten Zellulose zerstört sind, bleibt ein Rückstand, der in 10prozentiger Natronlauge unter starker Gelbfärbung löslich ist und ein sehr starkes Reduktionsvermögen besitzt. Auch die Viskosität nach Ost zeigt nicht mehr einen Wert, der auf eine starke chemische Veränderung schließen läßt. Bei längerer Einwirkung des Stromes erhält der Verfasser ein Produkt, das mit Wasser eine kolloidale Lösung bildet. Dieser Körper ist in 10prozentiger Natronlauge und Ammoniak löslich und besitzt sehr starkes Reduktionsvermögen. An Hand der Kupferzahlen nach Schwalbe zeigt der Verfasser dann die Zunahme der Reduktionsvermögen des Produktes während der Stromdurchgangs; bei einem Strome braucht man 34 Amperestunden (unter Anwendung von 5 g Zellstoff [Baumwolle] und 30 g KCl in 200 ccm) wurde eine Kupferzahl von 39,5 erhalten. Aus den Kupferzahlen schließt der Verfasser, daß die Natronlöslichkeit [illegible] Eigenschaft ist, die einer Oxyzellulose als [illegible] zukommt; [illegible] umfaßt das Gebiet der Natronlöslichen ein sehr großes Intervall von aufeinanderfolgenden Abbau- und Oxydationsprodukten. — Bei der Destillation mit dem Salzsäure nach Tollens ergab die neue Oxyzellulose 1,6 Proz. Furfurol. — Die Viskosität nach Ost[6] der Oxyzellulose des Verfassers ist sehr gering, sie ist noch geringer als die verseifte der Hydrozellulose, deren Viskosität bei 7,3 liegt. Nach Ansicht des Verfassers eignet sich die Viskosität nicht zur Unterscheidung an stark abgebauter Produkte, während er sie bei „chemisch weniger stark angegriffenen Baumwollen" für einen sehr wichtigen Maßstab zur Feststellung der Veränderung der Zellulose in jedem einzelnen Fall hält. — Die Hydrolysendifferenz nach Schwalbe der Oxyzellulose beträgt 12,12.

Durch Verzuckerung seiner Oxyzellulose nach Ost und Wilkening[7] erhält der Verfasser nur ca. 100 Prozent Dextrose aus 100 g angew. Substanz, während rechnerisch aus 100 g wasserfreier Zellulose 111 g Dextrose zu erwarten sind. Verfasser sieht hierin eine Bestätigung für die Oxydation der Zellulose in dem vorliegenden Produkte: wenn z. B. von einem aus 90 Dextroseresten bestehenden Zellulosemolekül einer oxydiert ist, müßten beim Abbau nur 90 Prozent der berechneten Dextrose entstehen; ergeben sich 90 Prozent der berechneten Dextrose, so wäre von 10 Dextroseresten einer oxydiert.

[1] Oertel, Chem. Ztg. 35, 713 [1911].
[2] Witz, Bull. Ind. Rouen 10, 167.
[3] Nastukoff, Ber. 33, 2237–2243 [1900], 34, 719 u. 3589 [1901].
[4] Faber und Tollens, Ber. 32, 2592 [1899].
[5] Vignon, Bull. Soc. Chim. 19, 790–793 [1898].
[6] Ost, Ztschft. f. angew. Chemie 24, 1892 [1911].
[7] Ost und Wilkening, Chem. Ztg. 34, 461–462; vgl. auch Dissertation Wilkening, Hannover 1912: Beitrag zur Hydrolyse und Selbsthydrolyse der Zellulose.

Durch Azetylierung der Oxyzellulose mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Essigsäure unter Zusatz von Chlorzink erhielt der Verfasser ein Triazetat, von dem ein größerer Teil in Azeton löslich war als bei Zellulose, dessen Essigsäuregehalt ferner mit 60 Prozent gegen 62,5 Prozent etwas niedriger gefunden wurde und dessen Drehung mir — 19° (chloroformlöslicher Teil) gegen — 22° tiefer lag als die der normalen Triazetate.

Die Kupferzahlen der Verseifungsprodukte des chloroform- und azetonlöslichen Teils des Oxyzellulose-azetats ergaben, daß das Reduktionsvermögen der Oxyzellulose der ganzen Substanz zukommt und daß das Verseifungsprodukt des azetonlöslichen Teils zu unwesentlich höher reduziert als das des chloroformlöslichen, dessen Kupferzahl mit der des Ausgangsproduktes übereinstimmt.

Durch Azetolyse mit einem Gemisch von 15 g Eisessig, 24 g Essigsäureanhydrid und 4 g Schwefelsäure bei Zimmertemperatur fand der Verfasser nach einer bestimmten Zeit weniger Zellobiose-oktoazetat als bei Zellulose unter denselben Bedingungen.

Nach der Elementaranalyse findet der Verfasser 43,8 Prozent C und 6,3 P rozent H, die auf eine Formel $(C_6H_{10}O_5) \times O\,bis\,(C_6H_{10}O_5)$ $= O$ stimmen.

Aus seinen Ergebnissen zieht der Verfasser folgende Schlüsse: Für einen hydrolytischen Abbau der Zellulosemoleküle spricht

1. die geringe Viskosität in Kupferoxydammoniaklösung,
2. das Reduktionsvermögen,
3. die größere Menge an azetonlöslichen Azetaten,
4. das niedrigere Drehungsvermögen der normalen Oxyzelluloseazetate.

Auf eine Oxydation deutet hin:

1. das hohe Reduktionsvermögen der Oxyzellulosen insofern, als es viel größer ist als das der Hydrozellulose und daher nicht nur in einem Abbau seine Erklärung finden kann,
2. der geringe Essigsäuregehalt der Azetate gegenüber dem normalen Zelluloseazetat, er spricht für eine Verminderung der Hydroxyle, während die Hydrozellulosen mehr Hydroxyle enthalten als Zellulose,
3. die geringe Ausbeute an Dextrose bei der Verzuckerung nach Ost und Wilkening,
4. die etwas geringere Ausbeute an Zellobioseazetat bei der Azetolyse der Oxyzellulose.

Wir haben es demnach bei dieser neuen Oxyzellulose wahrscheinlich mit einem oxydierten Abbauprodukt oder einem „Zellulose-oxyd" zu tun, dessen Molekül durch die Formeln $(C_6H_{10}O_5)_2O$ bis $(C_6H_{10}O_5)_3O$ ausgedrückt werden kann.

Haarmann. Ueber Lagerunschädlichkeit und Lagerbeständigkeit von Textilwaren, ihre Ursachen, Wirkungen, Schutzmittel und Erkennung. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1913 S. 19.

Haraburg. Die Leimfestigkeitsprüfung von Papier mit Tinte. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1913 S. 216.

Frederking. Ueber den Einfluß des Papierleimung auf die Widerstandsfähigkeit von Schriftzügen gegen mechanische und chemische Entfernungsmittel. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1913 S. 191.

Heermann. Die Bestimmung geringer Mengen von Wolle in Baumwollwaren. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1913 S. 1[illegible].

C. G. Schwalbe und W. Schulz. Zwischenprodukte beim Abbau der Baumwollzellulose mittels Schwefelsäure. Zeitschrift für angew. Chemie 1913 S. 499.

Verf. haben die Abbauprodukte der Baumwollzellulose ausführlicher beschrieben, über welche sie schon in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1910 S. 913 Mitteilung gemacht hatten. Je nach der Konzentration der angewandten Schwefelsäure werden verschiedene Produkte erhalten.

1. Guignetzellulose. 6 g Verbandwatte werden mit 85 ccm Schwefelsäure von 62,5% H_2SO_4 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur verrieben. Die Masse wird mit 120 ccm Wasser durchgearbeitet, auf einem Leinenfilter abgesaugt und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis sie frei von Schwefelsäure ist. Die Guignetzellulose, die bei 105° C getrocknet werden kann, gibt eine kolloidale Lösung, die beim Kochen beständig bleibt, aber durch Zusatz von Säuren, Salzen und Alkohol ausgeflockt. Sie ist als reversibles Hydrogel, das sich zum Hydrosol durch Wasser auflösen läßt. Sie zeigt beträchtliches Reduktionsvermögen.

2. Faseriges Amyloid. Es ist nicht identisch mit vegetabilischem Pergament. Beide Stoffe unterscheiden sich im kolloidalen Verhalten, in der Alkalilöslichkeit und im Verhalten gegen Jod-Jodkaliumlösung. 6 g Verbandwatte läßt man 1—2 Stunden bei Zimmertemperatur mit 85 g 69%iger Schwefelsäure stehen. Durch Zugabe von Wasser erhält man eine weiße, flockige, teilweise schleimige Masse aus, die beim Filtrieren kolloidal gelöst und durch Dekantieren schwefelsäurefrei gewaschen wird. Das Amyloid darf nicht über 90° C getrocknet werden und wird als Häutchen oder Pulver erhalten. Es ist erkannt, daß es in eine kolloide Lösung übergeführt werden, welche durch Salze koaguliert ist.

3. Die Langemann'sche Zellulose unterscheiden sich von den vorstehenden Produkten durch den Grad des Hydrolysierfähigkeit. Sie färben sich mit Jod-Jodkaliumlösung auch ohne Schwefelsäure zusätz.

Filtrierpapier wird bei Zimmertemperatur 20 Sekunden lang in 76%ige Schwefelsäure eingetaucht und rasch herausgenommen. Man läßt die Schwefelsäure 10 Sekunden lang abtropfen und wäscht in viel Wasser schwefelsäurefrei.

4. Extreme Azidzellulose wurde bei der Holzverzuckerung durch starke Schwefelsäure und salzige Wasserfällung als ein Produkt erhalten, welcher in Alkali löslich ist und aldehydische Eigenschaften besitzt.

6 g Baumwolle werden dreiviertel Stunden lang mit 18 g Schwefelsäure von 78% H_2SO_4 verrieben, mit 25 ccm Wasser verdünnt und zwischen Leinen abgepreßt. Verreibt man die Masse mit destilliertem Wasser, so erhält man eine kolloide Lösung, die sich ähnlich wie gelöste Guignetzellulose und gelöstes Amyloid verhält. Die Azidzellulose darf nicht über 95° C getrocknet werden.

Verf. haben von den vorbeschriebenen Stoffen die Feuchtigkeit, Kupferzahl, Hydrolysierzahl und die Alkalilöslichkeit bestimmt.

Plant.

Patent-Bericht.

Stiegerstie, Linoleum, Wachstuch (Patentklasse 8.)

D. R.-P. Nr. 259129 vom 29. X. 11. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Maschinelle Antriebs-Druckvorrichtung für den Unterlagsgewebe mit darauf musterartig aufgetragener loser Linoleumdeckmasse zu Inlaidlinoleumpressen. Zusatz zum Patent Nr. 258787. Die Einschaltung des Antriebsmotors wird durch ein Schaltwerk bewirkt, dessen Schalthebel in einer Stellung die Stromkreise für den Antriebsmotor und einen den Schalthebel in seine andere Lage ziehenden Elektromagneten mit eingeschaltetem Vorschaltwiderstand und in der anderen Stellung die Stromkreise für einen den Schalthebel in seine erste Lage ziehenden Elektromagneten und einen mit Vorschaltwiderstand versehenen Hilfsmotor zum Antrieb einer umlaufenden, im Stromkreis dieses letzteren Magneten eingeschalteten Schaltwalze schließt. Die Patentschrift enthält noch weitere Ausführungsformen dieser Einrichtung. K.

D. R. P. Nr. 262012 vom 21. XII. 1911 (Zusatz zum Patent Nr. 291158/1911). Alfred Holmann in Göriburg. Verfahren zur Herstellung von Fadenteppichen. Dünne plüschartige Gewebe oder Samt u. dgl. werden auf der Rückseite zuerst mit einer aus Leim, Phenol, Magnesiumsulfat bestehenden Lösung oder Flüssigkeit getränkt, wodurch sie eine breiartige Steifheit erhalten, und dann ein oder mehrere Male mit einem Gemisch von Leim und Farbstoff sowie Gerbsäure behandelt, bis die Rückseite einen lederartigen Charakter erhält. K.

D. R. P. Nr. 258168 vom 6. XI. 1911. James Allan Enst in Osnabrück u. St. A. Tapetenbogen für Wandbekleidung und ähnliche Zwecke. Der Bogen besteht aus Körnern (Sägemehl u. dgl.), welche auf einen und diese bedeckenden Papiers derart, daß die Oberfläche des Papieres eine unregelmäßige oder kiesel- oder steinartige Oberfläche darstellt. K.

D. R. P. Nr. 259457 vom 27. VII. 1909. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Verfahren zur Herstellung von Inlaidlinoleum, bei welchem die Musterteile auf einer Platte zum Muster zusammengelegt und mittels einer Nadelplatte aufgenommen und auf die Jute abgelegt werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Nadel- oder Saugplatte die Musterteile von dem Formtisch zu dem Presstisch trägt, währenddessen auf dem Formtisch bereits das neue Muster zusammengesetzt werden kann. K.

D. R. P. Nr. 258787 vom 8. X. 10. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Maschinell betriebene Druckvorrichtung für das Unterlagsgewebe mit darauf musterartig aufgetragener loser Linoleumdeckmasse zu Inlaidlinoleumpressen. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Motor zum Antrieb der Druckvorrichtung durch einen nach Bedarf einstellbaren Zeitschalter über einen Reihe anlasser eingeschaltet und mittels eines vom Motor betriebenen und durch ein Geschwindigkeitswechselgetriebe einstellbaren Unterbrechers wieder abgestellt wird, so daß der Vorschub des vorbereiteten Linoleums zur Presse deren Leistung entsprechend, vollständig selbsttätig erfolgt. An einer oder mehreren Stellen der Inlaidarbeitstischen sind zweckmäßig Druckknopf oder dgl. Schalter angeordnet, um ein zu frühes Anlaufen des Motors verhindern zu können. Am Zeitschalter ist ein Umgang vorgesehen, um ein ununterbrochenes Laufen des Motors beim Einziehen einer neuen Unterlagsgewebebahn zu ermöglichen. K.

D. R. P. Nr. 258846 vom 20. IV. 1912. (Erteilendes Patent Nr. 16423/1912.) Bernhard Erich in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer Abart von Linoleum. Man vermischt aglutinierten Kautschuk, Guttapercha oder Balata nach dem bei wie Linoleumzement, versetzt dem Gemisch Füll- und Farbstoffe ein und verarbeitet die Masse wie beim Linoleum weiter.

Französisches Patent Nr. 445363. Walter Kample. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Wachstuch oder dgl. An Stelle der bisher für die Wachstuchfabrikation in Betracht kommenden Stoffe werden rohe Fasern (Flachs), die mit überhitztem Wasserdampf behandelt werden sind, verwendet. K

Belgisches Patent Nr. 249091/1911. Erasmus Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. **Plastische Massen für die Linoleum- oder dgl. Fabrikation.** Pulverisierte Schalen werden als Ersatz des gepulverten Korks oder Holzes verwendet. K.

Französisches Patent Nr. 434308. Maurice Clément. **Verfahren zur Herstellung eines Produktes, das geeignet ist, Wachstuche oder ähnliche Stoffe und selbst das Leder zu ersetzen.** Das Produkt wird erhalten aus Schafwolle, Wasser, Leim, gemahlenem [illegible], Mineralöl, Bienenhonig, Kolophonium, Gummi, Milchpulver, Ammoniak und Glyzerin. K.

Französisches Patent Nr. 441214. Jacques Maurice Tchénikoff Haroutun. **Verfahren zur Herstellung von Geweben, besonders von Textilfasern und Kautschuk.** Jede Faser ist bei diesem Produkt mit Kautschuk umgeben. Zwecks seiner Herstellung werden die Textilfasern in eine Kautschuklösung eingebracht und dann zwischen zwei Zylindern getrocknet. K.

Französisches Patent Nr. 436066. Louis Claude Adolphe Moreau. **Verfahren zur Herstellung geteerter Papiere, Gewebe und dergl.** Man wendet zur Imprägnierung der Stoffe ein Gemisch von Goudron ([illegible] Teile) und Brei (100 Teile) an. K.

Französisches Patent Nr. 436381. Léon Lilienfeld. **Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.** Man imprägniert einen Träger (Gewebe, Papier oder dgl.) mit einem Ueberzug von Nitrozellulose oder Zellulose oder dgl. wie den [illegible] bildenden Phenolestern. Oder man läßt aus diesem Gemisch hergestellte Schichten mit solchen aus chemischem Holzöl, aromatischen Aminen, einem Kondensationsmittel und Viskose abwechseln. K.

Französisches Patent Nr. 117743. Léon Valdequec. **Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder, das große Widerstandsfähigkeit aufweist.** Zellstoff wird in Form von Blättern, deren Fasern abwechselnd nach zwei von einander abweichenden Richtungen gelagert sind und deren jedes eine gewisse Menge harter Stoffe (Carborundum, Sand oder dgl.) einverleibt hat, mit einer dann und schwefelhaltigen Kautschuklösung behandelt, worauf man das Lösungsmittel entfernt und das Produkt einem Antrocknen während einiger Zeit einem bedeutenden Druck aussetzt. K.

Französisches Patent Nr. 446300. Eudart Crépy. **Masse zur Herstellung von Kunstleder.** Die auf ein Gewebe aufzubringende Masse wird aus einer [illegible]tägigen ölischen Leimlösung hergestellt, aus der der Leim mit Hilfe einer Benzoin- oder Schmack-Tinktur oder mit Formaldehyd gefällt wird. Der Leim wird gesammelt, getrocknet und mit Farbstoffen und Seifenleimer gemischt. K.

Französisches Patent Nr. 446554. Maurice Clément. **Kunstleder.** Das Produkt besteht aus einem dichten und widerstandsfähigen Stoff, der mit Gelatine gehärtet, gefärbt und mit Alaun oder einem anderen geeigneten Konservierungsmittel behandelt worden ist. K.

Französisches Patent Nr. 16400 (Zusatz zum Patent Nr. 447201). Léon Valdequec. **Verfahren zur Herstellung von vegetabilischem Leder.** Die Zellulose wird nach dem Verfahren des Hauptpatentes behandelt, aber auch noch mit Wasserglaslösung imprägniert. K.

Französisches Patent Nr. 447208. Léon Valdequec. **Verfahren zur Herstellung von vegetabilischem Leder.** Uebereinandergelegte, kardierte Zellulose, deren Fasern abwechselnd in zwei wenig voneinander abweichenden Richtungen gelagert sind, werden mit einer Schwefel und Harz enthaltenden Kautschuklösung imprägniert, gepreßt, getrocknet, im Autoklaven mit Wasserdampf behandelt und in üblicher Weise weiter behandelt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 60530. [illegible] & Strahle in Wien. **Verfahren zur Herstellung einer wetterbeständigen teerfreien Ueberzugsmasse für Dachpappen wie Dachpappe, Jute, Leinwand usw.** [illegible]pech, Montanwachs und ein geeignetes Füllmittel werden 1 1/2—2 Stunden unter Durchleiten von Luft auf Schmelztemperatur gehalten und dabei kräftig verrührt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 56206. Wenzel Massmann in Lieben am Goldbach (Böhmen). **Dachpappe.** Die Dachpappe ist mit einem Kautschukfirnis, dem Steinkohlenpech zugesetzt wurde, in üblicher Weise imprägniert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 59126. Arnold Dausmann in Frauenfeld (Schweiz). **Stoff zum Dämmen des Innern von Räumen gegen Feuchtigkeit der Mauern, Plafonds usw.** Der Stoff besteht aus getrocknetem Papier. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60162. Bau-Sozietät Fabrik A. Siebel, Düsseldorf-Rath. **Verfahren zur Herstellung wasserdichter Erzeugnisse.** Mehrere Lagen dünner Stoff, z. B. von Geweben, Blättern, Pappe werden mit einem Teerstoff, dessen [illegible] erwärmt ist, aufeinander geklebt. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 266911 vom 5. 1. 1913. Internationale Zelluloseester Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. **Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformiatlösungen.** Man kann Zelluloseformiat in Flüssigkeiten, die es allein für sich nicht zu lösen vermögen, löslich machen, indem man Chloralhydrat oder Chloralalkoholat in diesen Flüssigkeiten zur Auflösung bringt. Aus den so gewonnenen Lösungen kann das Zelluloseformiat in beliebiger Form durch Fällmittel als plastische Masse, oder als Faden, als Film oder Lackanstrich abgeschieden werden. K.

Französisches Patent Nr. 453638. Louis Emile Natalis und Kaiser Emile Eugène Nerhad. **Verfahren zur Herstellung eines neuen Leders.** Man mischt Zelluloseester (Nitrozellulose, Azetatzellulose usw.) mit Oelen oder Fetten und Gummi, Harz oder anderen ähnlichen Stoffen. Das Produkt kann durch eine Schwefelchlorürlösung vulkanisiert werden. K.

Französisches Patent Nr. 453324. Indiana Aldert De Caw. **Verfahren zum Konservieren und Feuersichermachen von Holz oder anderen zelligen Stoffen.** Man läßt auf das Holz eine Lösung von Seifenlauge und Kreosot, Rohpetroleum oder Chlorzink oder Quecksilberchlorid oder Kupfersulfat eventuell unter Erhitzen oder Druck einwirken. K.

Schwedisches Patent Nr. 36336. Ernst Mansson in Angleur [illegible] (Belgien). **Verfahren zum Imprägnieren zellulosefaseriger Stoffe zum Zwecke ihrer Konservierung.** Man imprägniert Holz oder dgl. mit einer ammoniakalischen Metallösung (Kupferhydroxyd, Zinkhydroxyd), der man eine antiseptisch wirkende, Eisen nicht angreifende und in Ammoniak lösliche Säure (Phenol) zugesetzt hat. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1030909. Galeazzo Antonio Masiero in Turin. **Produkt zum Feuerfestmachen und anderen Zwecken.** Das Produkt besteht aus einem Gemisch von Ammoniumsulfat, Ammoniumkarbonat, Borsäure, Ammoniumphosphat, Dextrin und Aluminiumhydroxyd. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1051880. Eduard Rudolph Besemfelder in Charlottenburg. **Verfahren zum Trocknen von Holz u. dgl.** Man setzt das Material den Dämpfen einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit aus und verdrängt alsdann den Dampf (Kohlenstofftetrachlorid) durch den einer Flüssigkeit von anderem Siedepunkt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1060580. Axel [illegible] in [illegible] (Michigan). **Verfahren zum Bleichen von Holz.** Das Holz wird mit einer ein bleichendes Gas entwickelnden Lösung (Wasserstoffsuperoxyd) ausgesetzt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Patentklasse 22.)

D. R. Patent Nr. 254042 vom 16. 2. 1911 (Oesterreichisches Patent Nr. 56301). Aktiengesellschaft für Chemische Industrie in Wien. **Verfahren zum Undurchlässigmachen, Wasserdichtmachen von Stoffen jeder Art, insbesondere Gewebe, Gespinste, Strohgeflechte, Leder, Papier, Faserstoffe und dgl.** Die Stoffe werden mit Härtungs- oder Fällmitteln (Gerbstoffe, Formaldehyd) und sodann mit Leim (Gelatine) behandelt, wobei die an der Oberfläche der Stoffe anhaftende Schicht des Härtungs- oder Fällmittels vor der Behandlung mit Leim oder dgl. entfernt wird, insbesondere durch kräftiges Abspülen oder mildes Bürsten der Stoffe. K.

D. R. Patent Nr. 262182 vom 12. 1. 1912. Firma C. Pense in Berlin. **Verfahren zur Herstellung eines Imprägniermittels mit Hilfe von Viskose und Kautschuk.** Die Bildung der Viskose aus Zellulose läßt man durch Einwirken von Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Kautschuk und Schwefel vor sich gehen und bringt das erhaltene Produkt zur Emulsion. Eventuell setzt man der erhaltenen Lösung Mittel [illegible] zu. Mit der erhaltenen Emulsion imprägniert man Gewebe oder Filz, preßt diese unter Erwärmen und setzt sie alsdann der Vulkanisationstemperatur aus. K.

D. R. P. Nr. 261921 vom 4. 1. 1912. Dipl.-Ing. [illegible] und August [illegible] in Riga (Rußl.). **Verfahren zur Herstellung gummiartiger Stoffe.** Schwere Kohlenwasserstoffe (Mineralöle, Paraffinöl, Ceresin, Ozokerit, Vaseline oder dgl.) werden [illegible], daß sie [illegible] durch die Vulkanisation bewirkt wird (Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel) beigegeben werden. K.

D. R. Patent Nr. 264937 vom 16. IV. 1912. Thomas Daniel Kelly in [illegible], Engl. **Verfahren zur Herstellung einer als Gummiersatz oder als Kittmittel verwendbaren Masse.** Zur Herstellung dieser Masse wird ein Ausgangsstoff verwendet, der in bedeutender Weise aus Torf mit viel Pflanzenstoffen, Pflanzensäuren, [illegible] u. dgl. [illegible], indem man diese Stoffe in einem geschlossenen Behälter ohne oder mit Zusatz von Alkali, je nachdem das Rohmaterial schon Alkali enthält oder nicht, in Wasser kocht, bis der flüssige Bestandteil eine zähflüssige Konsistenz aufweist, worauf derselbe zweckmäßigerweise von dem ungelöst gebliebenen Bestandteil abgetrennt wird. Das so erhaltene Gemisch, welches im wesentlichen aus Pflanzenalbumin und Harz besteht, ist zum großen Teil in Wasser löslich und sodann mit unorganischen pulverförmigen inerten Füllstoffen vermengt werden, um das [illegible] zu machen und Gegenstände aus demselben herzustellen. Die Herstellung des Produktes geschieht wie folgt. Man mischt den Ausgangsstoff in trockenem oder pulverförmigem Zustande ungefähr die doppelte Menge pflanzlichen oder mineralischen Oeles hinzu, vermischt die Masse gründlich und erwärmt das Gemisch auf ungefähr 105 bis 372° C. Das Ergebnis ist eine Mischung, welche in Formen gegossen werden kann und auch ihre Auflösung gebrauchsfertig ist. Die Oele können roh oder raffiniert sein, bezw.

eine Vorbehandlung mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure/Schwefelsäure erfahren haben. Um aus diesem Stoff einen Ersatz für Gummi zu gewinnen, mischt man dem Gewebe in bei em Zustande 10 bis 30 Prozent Kalk oder Magnesia zu, wodurch man eine in Wasser unlösliche elastische Masse erhält, die bequem auf Flächen aufgetragen werden kann. Sollen aus dem Stoff Gegenstände dargestellt werden, so wird er in bekannter Weise mit Füllmitteln, wie z. B. mit gemahlenem, gebranntem Ton gemischt, welche die Klebrigkeit oder Zähigkeit desselben erhöht. Dieses Material eignet sich besonders als Bindemittel für gemahlenen Kork.

Britisches Patent Nr. 13 330/1912. Max Hara in Berlin. Schwimmende Kleidung. Man umgibt eine Lage aus Kapok auf beiden Seiten mit wasserdichtem Material und fertigt mit diesem Produkt Kleider. K.

Britisches Patent Nr. 13 120/1912. Jean Mredaß in Grunewald. Verfahren, um Velvet, Plüsch und andere Polstermaterialien wasserundurchlässig zu machen. Die Kehr- oder Unterseite der Stoffe wird mit einer Schicht von Pyroxylin oder Kollodium überzogen. K.

Französisches Patent Nr. 441 627. Société Lederer Halle & Co. Verfahren zur Herstellung von Stoffen für Ausrüstungsartikel u. dgl. Man bringt auf die Stoffe einen Überzug von Zelluloseazetat, Leinölfirnis oder dgl. gemischt mit opaken Farbstoffen. K.

Französisches Patent Nr. 451 036. Adolphe Baldera aus Vaisseland. Verfahren, um die Widerstandsfähigkeit von Fischnetzen zu erhöhen. Die Netze werden mit Lösungen von Viskose oder Lösungen von Zelluloseestern oder ähnlich wirkenden Substanzen behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 451 002. Benjamin Dawson Porritt and The North British Rubber Company Limited. Verfahren zur Herstellung von Stoffen für Ballonhüllen und dgl. Man bringt auf die Stoffe ein Gemisch eines Schwermetalloxyds, Bleiweiß und Kautschuk auf, wodurch sie gegen die Wirkung der aktinischen Strahlen geschützt werden. K.

*) Französisches Patent Nr. 416 236. Karl Roll. Verfahren zur Herstellung von mit Metall gefärbten Stoffen. Man bringt die Metallpulver mit Hilfe eines nicht oder nur schwer auswaschbaren Leimes (Syndetikon) auf die Stoffe auf und überzieht sie alsdann mit einem dünnen Ueberzug eines öligen Ostes (Firnis). K.

Französisches Patent Nr. 451 064. George Malcolm Anderson und Firma Anderson, Anderson & Anderson Limited. Verfahren zum wasserdichten Undurchdringlichmachen von Geweben. Man bringt auf das Gewebe ein Gemisch von Kautschuk und Korkpulver und kalandriert und vulkanisiert ihn sodann. K.

Französisches Patent Nr. 445 096. George Malcolm Anderson und Firma Anderson, Anderson & Anderson Limited. Verfahren zum Undurchdringlichmachen von Geweben. Zwischen zwei Stofflagen bringt man ein Gemisch von Kautschuk und Korkpulver, kalandriert und vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 446 021. Frau Pauline geb. Lenssen Leonel. Verfahren zur Herstellung wasserundurchlässiger Stoffe. Auf den Fasern der Gewebe wird ein fester Überzug einer Metallseife aus Ozokerit, Stearin und einem Metallsalz gebildet. K.

Französisches Patent Nr. 445 175. Chemische Lösungen für verschiedene Zwecke, insbesondere um Gewebe, Fasern, Papier vor oder nach ihrer Verarbeitung gegen Wasser undurchlässig zu machen, ohne daß die Stoffe ihre gesamte Porosität gegen Luft verlieren. Die Lösungen werden aus Aluminiumsulfat und Bleiazetat und Wasser hergestellt. K.

Französisches Patent Nr. 441 696. Mischer Moreau und Basil Chaplin. Verfahren zum Wasserfestmachen und zum Undurchdringlichmachen von Geweben und Papier. Man bringt auf dem Stoff oder Papier in der Kälte zwei und mehr Schichten von vegetabilischem und animalischem Leim, insbesondere solchen aus dem Mehl der Colocasia esculenta und Agar-Agar an. Das so behandelte Gut wird alsdann nach dem Trocknen im Vakuum den Dämpfen von Formaldehyd oder einer Kaliumbichromatlösung und Wasser ausgesetzt, oder noch besser in eine kochende Sodalösung, Gelatinelösung, Natriumsulfatlösung oder Kaliumkarbonat und Wasser getaucht. K.

Österreichisches Patent Nr. 66 471. Fritz Haase in Dresden. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Überziehen von Faserstoffen mit Klebstoffen oder unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. Das Gewebe oder der sonstige mit dem Klebemittel in Pulverform zu versehende Stoff wird zwecks Lösung der Klebemittels mit einem durch die Klebemittel erstickten Lösungsmittel behandelt. Kunstleder wird unter Verwendung von Zelluloid oder Nitrozellulose in Pulverform dadurch erhalten, daß das Leder zwecks Lösung des Zelluloid- oder Nitrozellulosepulvers mit einem durch diese Stoffe erstickten Lösungsmittel behandelt wird. K.

Österreichisches Patent Nr. 64 299. Gottfried Gewitt in Breslau. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Überziehen von Faserstoffen mit Klebstoffen oder unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. Die in bekannter Weise mit einem pulverförmigen Klebmittel versehenen Faserstoffbahnen oder Faserstoffe werden mit flüssigen Lösungsmitteln behandelt und eventuell einer Nachbehandlung mit dampf-, gas- oder nebelförmigen Lösungsmitteln unterworfen. Zwecks Erhöhung der Löslichkeit des Lösungsmittels werden die mit flüssigen Lösungsmitteln behandelten Faserstoffbahnen oder Faserstoffe erwärmt. K.

Österreichisches Patent Nr. 48 297. Karl Wawrzik in Kindler bei Limfeld (Sundsee). Verfahren und Maschine zur Herstellung ungespannten Doppelstoffware. Der eine oder beide der zusammenzuklebenden Stoffstränge wird in einwandfreiem Laufe an einer Wassersprühvorrichtung und gleich darauf an einer Einstäubung mit trockenem Traganthpulver vorbeigeführt, dann werden die zu vereinigenden Stoffstränge aneinander gelegt und gemeinsam zwischen Druckwalzen durchgeführt. Die Maschine besteht aus einer Walzenzuführungsvorrichtung, einer Traganthstreuvorrichtung und einer Walzenanordnung, die derart vereinigt sind, daß zunächst die Leitung wenigstens eines der beiden Stoffstränge mittels der Walzen in ausgespanntem Zustande an der Wassersprühvorrichtung, dann an der Traganthstreuvorrichtung vorbei und schließlich der gemeinsame Durchgang der Stoffe durch die Preßwalzen hindurch erfolgen kann. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 061 544. Konrad Kaiber in San Francisco, California. Masse. Man mischt Wasser, Alkohol, Kautschuk, Zucker, Leim, Mehl, Asbest und Alaun und benutzt die Mischung zum Reparieren von Fahrradschläuchen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 061 714. Thomas E. Cooge in Toronto, Canada. Masse zum Reduzieren der Formsande. Man mischt das Mehl von Leinsamenkuchen (3%) mit Holzkohle (5%), Kalk (1—3%) und Wasser (91½%). Das Produkt verleiht dem Formsande bezw. den daraus hergestellten Kernen eine gute Zusammenhaltung. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 063 118. Peter C. D. Castle in St. Margaret's on-Thames, England. Produkt zum Gebrauch in der Textil- und anderen Industrien. Man behandelt Johannisbrotkerne mit konzentriertem Alkali (75—90%ig) eine Zeitlang (nicht über 30 Minuten), wäscht sie mit einer etwa 1%igen Boraxlösung, mahlt sie zu Pulver und behandelt dieses Mehl schließlich mit einer Zuckerlösung. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 061 749. George Herbert Prinz in Queenstown, Kapkolonie. Masse zum teilweisen Ersetzen des Leders in Pressmaterial. Die Masse besteht aus der Milch oder dem Saft der Pflanze der genus Euphorbia (Euphorbia pulvinata) eventuell im Gemisch mit Glyzerin und Formalin. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 062 227. George Ugles in Salem, Massachusetts. Verfahren zur Herstellung von Leim oder Gelatine. Man unterwirft den Leimrohstoff der Einwirkung von Hitze und Wasser (Wasserdampf) und entfernt dabei gleichzeitig mechanisch den Leim von der Oberfläche der sich lösenden Teile der Stücke und entfernt den gebildeten Leim in dem Maße als er sich abscheidet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 059 905. Alexander T. Monroe in New Orleans (Louisiana). Verfahren zum Kaschieren von Stoffen. Um Stoffe wasser- und luftdicht zu machen, imprägniert man sie mit einer Lösung von 4 Gallonen Wasser und 60 Pfd. (engl.) Kochsalz und taucht sie dann in ein Bad von erhitztem Paraffin. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).

(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. 266 619 vom 28. XII. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Beschleunigung des Vulkanisierens natürlicher oder künstlicher Kautschukarten. Durch das Hauptpatent 265 221 ist ein Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten beschrieben, welches darin besteht, daß man der zu vulkanisierenden Masse Piperidin oder seine Homologen zusetzt. Es wurde nun gefunden, daß — wie Piperidin und seine Homologen — auch die Derivate des Piperidins und seiner Homologen mit dem gleichen Erfolge verwendet werden können. Die Benutzung dieser Derivate hat den Vorteil, daß es sich bei ihnen meist um geruchlose oder nur schwach riechende Verbindungen handelt, die in vielen Fällen sich auch noch vor dem flüssigen Piperidin und seinen Homologen durch feste oder kristallinische Form auszeichnen. Beispiel: 100 Teile Parakautschuk werden mit 10 Teilen Schwefel und 1 Teil des bei 172° schmelzenden piperidyldithiocarbaminsauren Piperidins bei 135 bis 142° (3½ Atm.) 15 Minuten vulkanisiert; man erhält so einen gut ausvulkanisierten Weichgummi. Vulkanisiert man nur bei 120 bis 125° (2½ Atm.) während 1 Stunde, so erhält man ebenfalls ein gutes Produkt. Ersetzt man den Parakautschuk durch Plantagenkautschuk oder durch künstlichen Isoprenkautschuk, so erhält man ein ähnliches Resultat. K.

D. R.-P. Nr. 266 342 vom 21. IX. 1912. Joseph Theodor Budd in Brüssel. Verfahren zur Herstellung von vermischtem Hartgummi. Zweck der Erfindung ist es, einen Hartgummi herzustellen, dessen Verwendung durch das Vulkanisieren nicht verändert wird und der demzufolge gegenüber dem gewöhnlichen Hartgummi erheblich bessere Eigenschaften zeigt. Dies wird dadurch



Bunde 31 auf den Haken 29, so daß beim Aufwärtsgange des Kolbens 6 die Platte 21 und damit die ganze Formvorrichtung und der Kesseldeckel hochgehoben wird. Dabei legen sich die Gitter 37 auf das Gestelle 25 auf und jede Form kann auf den Tisch 33 geschoben und an ihre Stelle eine andere zu vulkanisierende fertig gebracht werden. Nunmehr senkt man den Kolben 6, bis der Kesseldeckel seine richtige Lage auf dem Flansch 4 eingenommen hat. Wird diesmal der Deckel zur Verriegelung gedreht, dann bewegen sich die Seiten 31 aus den Haken 29 heraus, so daß die Bunde seitlich von den Haken liegen und bei dem nunmehr erfolgenden Aufwärtshube des Kolbens die Platte 24 nicht mitgenommen wird, der Kopf 1 vielmehr auf die Formen 20 wirkt, sie völlig schließt und gegen den Kesseldeckel preßt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1062412. Felix Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Karl Meisenburg in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung elastischer kautschukartiger Masse. Man polymerisiert ein Gemisch von Erythren-Kohlenwasserstoffen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1067854. Ferdinand Gerhard Wiechmann in New York. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Die Masse besteht aus einem homogenen Gemisch von vegetabilischem Eiweiß (Weizenmehl) und Kautschuk. Eventuell wird noch das vegetabilische Eiweiß mit einem Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1068114. Felix Hofmann in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Man polymerisiert β,γ-Dimethylerythren in Gegenwart eines Autopolymerisationsproduktes des β,γ-Dimethylerythrens. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1067412. Carl J. ... in Hartwell (Ohio). Feuer- und wasserfeste Masse. Man mischt Magnesiumsilikat und Natriumsilikat und erhitzt das Gemisch auf 300—700° F. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1064882. Ferdinand Gerhard Wiechmann in New York. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man mischt vegetabilisches Eiweiß, Kautschuk und ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Linoleum. Die Rentabilität der deutschen Linoleumindustrie bewegt sich noch immer in aufsteigender Linie. Soweit sich übersehen läßt, hat die Nachfrage auch in diesem Jahre eine Zunahme erfahren; der Absatz im Auslande ist gegen die Vorjahre nicht unbeträchtlich gewachsen. Die Ausfuhrmenge stieg in den letzten beiden Jahren von insgesamt 126334 Doppelzentner in den ersten zehn Monaten des Jahres 1911 auf 155437 Doppelzentner im entsprechenden Zeitraum des laufenden Jahres. Im einzelnen gestaltete sich der Export wie folgt:

Januar-Oktober	1911	1912	1913
Fußbodenbelag, einfarbig, unbedruckt	37744	41197	56178
" bedruckt	11433	14090	14242
" mehrfarbig	71444	26720	11312
Linkrusta, Tapeten aus Linoleum etc.	1211	4125	4175

Der Gesamtwert der Linoleumausfuhr betrug im laufenden Jahre 11,11 Millionen Mark gegen 9,60 Millionen Mark in den ersten zehn Monaten 1912. Auf die wichtigsten Absatzgebiete verteilte sich die Ausfuhr in den ersten zehn Monaten der Jahre 1911 bis 1913 in nachstehender Weise:

Januar-Oktober	1911	1912	1913
	Doppelzentner		
Schweiz	14531	20315	21412
Vereinigte Staaten	24797	26145	24288
Niederlande	13507	14531	[illegible]
Schweden	8153	8531	9556
Großbritannien	14164	4000	14992

Die im laufenden Jahre veröffentlichten Abschlüsse der Aktiengesellschaften geben ein Bild der Ergebnisse des äußerst günstigen Geschäftsjahres 1912. Nach den 7 bis jetzt vorliegenden Bilanzen erhöhte sich das Nominalkapital dieser Unternehmungen im Geschäftsjahre 1912/13 von 22,31 Millionen auf 24,14 Millionen Mark. Die Summe der verteilten Dividende stieg von 2,41 Millionen auf 3,01 Millionen Mark. Das bedeutet eine prozentuale Steigerung von 11,1 auf 12,4 von Hundert. Die Bewegung der Abschreibungen gestaltete sich bei diesen 7 Gesellschaften wie folgt:

Aktienkapital		Abschreibungen	
In Millionen Mark			
1911/12	1912/13	1911/12	1912/13
22,31	24,14	1,52	1,77

Der Reingewinn stieg in derselben Zeit von 3,97 Millionen auf 4,44 Millionen Mark. Nach den neuesten Situationsberichten aus der Linoleumindustrie bewegte sich der Beschäftigungsgrad weiter in flottem Tempo, und es ist zu erwarten, daß die auf Erneuerung der Linoleumkonvention abzielenden Verhandlungen über das gegenwärtige Stadium hinaus zu einem günstigen Abschluß gelangen werden. („Die Konjunktur".)

Oeltuch- und Linoleumindustrie in den Vereinigten Staaten. Das Census-Bureau in Washington hat einen Bericht über die Oeltuch- und Linoleum-Industrie in den Ver. Staaten in 1909 veröffentlicht, aus welchem wir folgendes zu ersehen ist. In diese Industrie werden alle Etablissements gezählt, die sich mit der Fabrikation von Bodenbelag aus Oeltuch und Linoleum (einschließlich von Kork-Teppichen), emaillierten Oeltuchs für Tischdecken, Beugle etc. und für Polsterzwecke usw. beschäftigten. Der Gesamtwert dieser Fabrikate betrug im Jahre 1904 23,339,033 Dollar, wovon 13,530,118 Dollars den Wert des Rohmaterials repräsentieren. Die Oeltuch- und Linoleum-Industrie trug als solche zu der Gesamt-Fabrikation 61,5% bei. Von den in den sämtlichen Etablissements beschäftigten Arbeitern entfielen auf den genannten Hauptzweig der Industrie 61,7%. Die Fabrikation von Oeltuch begann in den Ver. Staaten im Jahre 1801 und der erste im Jahre 1810 erschienene Amerikanische Zensusbericht einen Ertrag von 1,500 Quadrat-Yard zum Werte von 3900 Dollar. Im Jahre 1909 betrug der Import von Oeltuch und Linoleum 416,658 Quadrat-Yards, die einen Wert von 216,214 Dollar repräsentierten, und im Jahre 1907 wurden 1,109,061 Quadrat-Yards importiert zum Werte von 2,313,272 Dollar. Der Import stieg dann in 1910 auf 4,848,614 Quadrat-Yards resp. 1,834,418 Dollar. (New-Yorker Handelszeitung).

Linoleum und Wachstuchzeug in Aegypten (Alexandria). Der Import fiel von 40,011 L. E. im Jahre 1911 auf 35,006 L. E. im Berichtsjahre. Hiervon lieferte England für 27,336 L. E., also den weitaus größten Teil, Oesterreich für 2561 L. E., Belgien für 2096 L. E., Deutschland für 1457 L. E. und der Rest Frankreich und Italien. Abgesehen von der momentanen allgemeinen ungünstigen Lage wäre der hiesige Absatz eher im Steigen, denn da man hier im Sommer der großen Hitze wegen die Teppiche zu entfernen gewohnt ist und andererseits Parkettböden eher selten sind, so erfreut sich der Fußbodenbelag aus Linoleum und Wachstuch einer wachsenden Beliebtheit. In ersterem beherrscht England den Platz, außerdem liefert nur Belgien dieses Quantitäten. Linoleum wird hier in Rollen in den Breiten von hauptsächlich 6 Yards, aber auch von 3 und 4 Yards eingeführt. Auch in Wachstuch zum Belegen des Tisches ist England der wichtigste Lieferant, dagegen konkurrieren Oesterreich und Deutschland erfolgreich in Moleskins und Ducks. Erstere dienen als Futter für Schuhe und Pantoffeln, werden auch als Umschlag für die in Alexandrien und Kairo erzeugten gewöhnlichen Holzkoffer verwendet. Ducks werden im Wagenbau, aber auch für Schilder gebraucht. Moleskins und Ducks werden hauptsächlich in den Breiten von 111 und 136 cm in 12 Yards Rollen hier verkauft.

Aus der internationalen Textilosen-Fabrikation. Zum Zwecke der Uebernahme der Textilfabriken Fratelli Borghi in Mailand, der Società Italiana della Textilose in Turin, der Compagnie Française de Textilose in Paris, The Rope and Textilose Manufacturing Limited in Manchester und der Manufacture Belge de Textilose in Brüssel konstituierte sich in Paris mit einem Aktienkapital von 1½ Mill. frs., erhöhbar auf 20 Mill. Frs., die Société de Textilose et Textilite. Zum Präsidenten wurde Adolphe Clement Bayard in Paris ernannt. Die Erweiterung der deutschen Textilose-Fabriken ist in Aussicht genommen.

Kunstseide. Die Gesellschaft Soie artificielle de Tubize hat mit dem Viskose-Konzern (Von Donnersmarck Fabriken) ein Abkommen getroffen, danach ermöglicht, Kunstseide ... auch nach dem Viskose-Verfahren herzustellen. — Die gleiche Gesellschaft plant die Errichtung einer neuen großen Fabrik in Holland.

Die Carl Lindström A.-G. in Berlin hatte eine Generalversammlung zwecks Erhöhung des Aktienkapitals von 1½ Millionen auf 4 Millionen. Im einzelnen dienen Mk. 600000 neue Aktien mit Dividende ab 1. Juli 1913 zum Erwerb des Vermögens der Dr. Grünbaum & Thomas A.-G. in Berlin als Ganzes unter Ausschluß der Liquidation, weitere Mk. 314000 neue Lindström-Aktien mit Dividende ab 1. Juli 1913 zum Erwerb von Mk. 450000 Aktien der Fonotipia Record A.-G. in Linden bei Hannover, von Mk. 800000 Geschäftsanteilen der Lyrophon-Werke G. m. b. H. zu Berlin und von Mk. 800000 Geschäftsanteilen der De Capo Record Co. G. m. b. H. zu Berlin, während über die Modalitäten für die restlichen Mk. 350000 neuen Lindström-Aktien die Generalversammlung zu befinden hat. Diese soll gleichzeitig einen Interessengemeinschaftsvertrag genehmigen mit der Beka Record A.-G. zu Berlin, der International Talking Machine Co. m. b. H., Odeon-Werke, zu Berlin-Weißensee, an deren Lindström bekanntlich schon beteiligt ist, und den obengenannten drei Gesellschaften.

Hierzu schreibt der „Berl. Tageblatt": Die Fusion der Carl Lindström Akt.-Ges. mit der Dr. Grünbaum & Thomas Akt.-Ges. in Berlin ist nunmehr nach langwierigen Verhandlungen bis auf einige Formalitäten perfekt geworden. Die Lindströmgesellschaft absorbiert die andere Gesellschaft und erhält damit gleichzeitig sämtliche Anteile der Lyrophon-G. m. b. H. sowie die qualifizierte Mehrheit der Aktien der Schallplattenfabrik „Favorite" in Hannover und die Anteile der De Capo G. m. b. H. Als Gegenwert gibt die Lindströmgesellschaft 1100 Stück neu zu kreierende Aktien. Dieser Betrag ist um 600000 Mk. geringer als ursprünglich geplant war. Die Reduktion ist darauf zurückzuführen, daß die Lindströmgesellschaft diejenigen Anlagen der Dr. Grünbaum & Thomas Akt.-Ges., die nicht in den Lindströmkonzern hineinpassen, während der zuletzt gepflogenen Verhandlungen von dem Ankauf ausgeschlossen hat. Da er ferner bei

der ursprünglichen Absicht der Lindströmgesellschaft bleibt, anstatt den bis da Fusion erforderlichen Aktien 350 000 weiterer Aktien gegen Barzahlung zu begeben, wird die Lindströmgesellschaft ihr Kapital um 2,5 Millionen Mark, nicht, wie ursprünglich angekündigt, nur 2 Millionen Mark erhöhen. Das Kapital der Gesellschaft wird aber nach Durchführung der Transaktion 5 Millionen Mark betragen. — Die Beschäftigung der Gesellschaften des Lindströmkonzerns wird als befriedigend bezeichnet.

Technische Notizen.

Verfahren zur Herstellung von Lacken mit selbständiger Deckung aus Azetylzellulose. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul b. Dresden. Deutsche Patent-Anmeldung C. 23 155. Klasse 22h. Eingereicht am 7. April 1913, ausgelegt am 10. August 1914. In den Patentschriften 411 530 und 411 374 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lacken mit selbständiger Deckkraft beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man [illegible] oder azetylierte Zellulose in mehreren Lösungsmitteln von verschiedenem Verdunstungs- und Lösungsvermögen auflöst und mit Wasser und evtl. noch mit Ölen oder dergl. versetzt. Nach den Angaben beider Patentschriften erhält man aus Lösungen des Zelluloseesters in einem einzigen Lösungsmittel bei Zusatz von Wasser keine brauchbaren Decklacke.

Es wurde nun gefunden, daß speziell solche Azetylzellulosen, welche in Azeton löslich sind, besonders gute Decklacke geben, wenn man sie in einem Lösungsmittel (z. B. Azeton) auflöst und mit geeigneten Wassermengen versetzt. Derartig hergestellte Lacke können sogar hinsichtlich ihrer Deckkraft die unter Verwendung mehrerer Lösungsmittel von verschiedenem Verdunstungs- und Lösungsvermögen hergestellten Lacke. Zur Verbesserung der Elastizität und Haltbarkeit des Ueberzuges kann man den Lacken die Sprödigkeit herabsetzende Mittel zusetzen, z. B. geringe Mengen von Stoffen, welche schwer verdunsten, z. B. Dichlorhydrin, Benzoylazetat usw. Durch Zusatz von Farbstofflösungen oder Bronzen zum Lack lassen sich gleichzeitig beliebige Farbeffekte erzielen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Lacken mit selbständiger Deckkraft, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen von Azetylzellulose in einem Lösungsmittel mit geeigneten Wassermengen und zweckmäßig unter weiterem Zusatz von die Sprödigkeit herabsetzenden Mitteln versetzt werden.

Es wurde weiter gefunden (Zusatz-Anm. 23 487), daß selbstdeckend deckende Lacke auch dann erhalten werden, wenn man den Azetylzellulosenlösungen an Stelle von Wasser geeignete Mengen eines Stoffes der organischen Reihe zusetzt, der an sich Azetylzellulose nicht löst und dessen Siedepunkt höher als der des angewandten Lösungsmittels liegt. Beispielsweise werden brauchbare Lacke aus Lösungen von Azetylzellulose in Azeton durch Zusatz von Chlorbenzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl und ähnlichen organischen Flüssigkeiten erhalten.

Beispiel:

Man stellt einen Lack her aus

12 g Azetylzellulose,
88 g Azeton,
7 g Monochlorbenzol,
2,4 g Rizinusöl.

Patent-Anspruch:

Ausbildung des in der Hauptanmeldung C. 23 155 IV/22h beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Lacken mit selbständiger Deckkraft, dadurch gekennzeichnet, daß man zu Lösungen von Azetylzellulose in einem Lösungsmittel an Stelle von Wasser geeignete Mengen einer organischen, Azetylzellulose nicht lösenden Flüssigkeit zusetzt, deren Siedepunkte höher liegt als die des angewandten Lösungsmittels.

Die Oxydation des Kautschuks. Von O. Ahrens, Braunschweig. Die Kolloide im allgemeinen und der Kautschuk als edelster Vertreter dieser Körpergruppe im besonderen befinden sich in einer sehr labilen Zustande, bei einwirkende chemische und mechanische Veränderungen machen es möglich, das Kautschukkolloid einer blühenden Industrie dienstbar zu machen. Seit vielen Jahren ist die Wissenschaft unablässig bemüht, das teure Kolloid auf synthetischem Wege zu erzeugen, oder das vorhandene Naturprodukt in seinen einzigartigen hervorragenden Eigenschaften durch genaues Studium seiner Komponenten noch wertvoller zu machen. Dies Bestreben zeitigte viele Arbeiten — Tatsachen und Hypothesen — und die Wege des Chemikers lösten weit ab von denen des Empirikers. Erstere sucht durch die theoretische Beeinflussung, d. h. durch bei Behandlung oder Vulkanisation, letzteres dadurch zum Ziele zu gelangen, daß er Abfälle und gesetzte sich verhaltende Körper dem Kolloid [illegible]. Wem einst der Lorbeer erteilt wird, bleibt eine Frage der Zeit. Die Frage betreffend der Erhöhung seiner elastischen Eigenschaften und mit dieser Hand die Erweiterung seiner Verwendungsmöglichkeiten ist viel weniger wichtig und die Lösung sogleich leichter, als die Beantwortung der Frage: Welches sind die Wege, um eine gleichmäßige Haltbarkeit und chemische Stabilität dem Kolloid zu verleihen? Hic Rhodus — hic salta. — Die folgenden Ausführungen sind vielleicht geeignet, späterhin zur Lösung dieses noch dunkeln Rätsel einige kleine Stützpunkte zu liefern.

Die weitaus größte Auswahl und Erfolg beim Studium unseres Kolloids bietet wohl nur der reinste und berufenste Vertreter aller Kautschukarten, der aus dem Saft der Hevea brasiliensis gewonnene Para. Seine Reinheit und seine ausgebildeten guten Eigenschaften verdankt er dem zum Zweck seiner Gewinnung angewandten Koagulationsprozesse. Die Kautschukmilch oder die Latex ist eine schwach gelbliche, der menschlichen Milch ähnliche, etwas zähflüssige Flüssigkeit mit aromatischem Geruch. Sie bleibt aus den künstlich herbeigeführten Verletzungen des Baumes und wird in Gefäßen aufgefangen, um sie dann bis zur Weiterverarbeitung aufzubewahren. Die Latex ist der Ernährungssaft der Pflanze und dient zur Holzbildung. Der Kautschukkohlenwasserstoff befindet sich in ihr im gequollenen Zustande als kolloider Körper in der Latex suspendiert, während das Serum von gleichem spezifischen Gewicht aus einer Lösung von Salzen und Eiweiß in Wasser besteht. Noch vor wenigen Jahren glaubten einige Forscher annehmen zu müssen, daß das Kolloid im Safte der Pflanze noch nicht fertig gebildet sei oder doch wenigstens sich in gelöstem Zustande darin befinde. Die chemischen Eigenschaften des Serums sowie die labile Beschaffenheit der Substanz lassen einen derartigen Schluß nicht mehr zu. Die genauen Beobachtungen des Verhaltens bei Lagerung der Latex legen die Vermutung nahe, daß sich das Kolloid zwischen dem Zeitpunkte des Verlassens des Baumes und der vollständigen Verdichtung durch die Koagulation in einem der Zersetzung hin leben Zustande befindet. Zur Annahme dieser Vermutung trägt der Umstand bei, daß die Milch sehr schnell in Fäulnis übergeht und daß die Konservierung durch Antiseptika entweder unmöglich oder aber wenn doch, so nur auf Kosten der typischen Eigenschaften des Fertigproduktes möglich ist. Es wurde mehrfach betont, daß der Eintritt der Fäulnis auf den Eiweißgehalt zurückzuführen sei, doch ist dem entgegenzuhalten, daß der starke Salzgehalt die Eiweißzersetzung nicht zuläßt. Bei dem Verderben tritt zuerst einmal die Oxydation deutlich zutage, was von den älteren Forschern auch bestätigt wird. Einige von ihnen gebrauchen in ihren Veröffentlichungen, wenn es sich um die Latex handelt, die Worte „Starke Sauerstoffaufnahme". Man würde nun allerdings sehr leicht die Latex in luftgefüllten absolut dicht verschlossenen Gefäßen aufbewahren können, um die starke Sauerstoffaufnahme auszuschalten, doch führt das nicht zum Ziel, was auch verständlich wird, wenn man sich weiter in die Natur der Oxydation, speziell die der Kolloide, vertieft. Es ist sicher, daß der in dem Serum suspendierte stark gequollene Kolloid ein außerordentlich zartes Gebilde ist, was sich wie alle Körper dieser Gruppe durch Bildung eines feinen Häutchens auf seiner Oberfläche gegen äußere Beschädigung zu schützen sucht. Diese Schutzhautbildung geht aber sehr schnell vor sich und hat ihren Anfang beim Austritt der Latex aus der Verletzung des Baumes. Gleichzeitig nimmt die Latex Sauerstoff aus der Luft auf. Die Analysen der meisten Forscher zeigen immer einen beträchtlichen Sauerstoffgehalt und geht hieraus hervor, daß zur Koagulation des Kolloids eine gewisse Menge Sauerstoff unbedingt erforderlich ist. Das stark gequollene Kautschuk nimmt nun aus der Milch Sauerstoff auf und bildet mit demselben unter wahrscheinlicher Vermittlung der im Serum enthaltenen Salz- und Eiweißverbindungen als letztes Häutchen. Es spricht für diese Annahme der Umstand, daß eine Gewichtserhöhung und erheblichere Sauerstoffaufnahme nicht stattfindet. Die so entstandene Schutzhülle ist noch sehr zart und wenig widerstandsfähig, nimmt jedoch bei der Koagulation durch Wasserentzug immer größere Festigkeit an. Stellt man sich einen Molekularkomplex ($C_{10}H_{16}$)x vor, von einem Schutzhäutchen welches aus demselben Kohlenwasserstoff und einer geringen Menge addierten Sauerstoff besteht, vor, so erscheinen die Strukturen des fertiggebildeten Kautschuks und seiner veränderten Eigenschaften ganz erklärlich. Schlechtere Kautschuksorten, die aus einem Baume von niedriger Kulturstufe beziehungsweise Pflanze stammen und deren Milch durch Zusätze von Salzen oder Säuren koaguliert wurde, zeigen an ihrer Oberfläche schon bei kurzem Lagern Spuren von Verflüssigung. Hier ist ein untrüglicher Beweis dafür, daß die Bildung der Schutzhülle durch den Säurezusatz beeinträchtigt oder teilweise verhindert wurde. Wird ein eben fertiggebildeter Molekularkomplex durch Behandlung mit Säure seiner Schutzhülle beraubt oder letztere durch mechanische Einflüsse verletzt, so wird das innere Kolloid seinen Zustand sowie Sauerstoff auf und verflüssigt sich, weil die Hüllenbildung nicht mehr möglich ist, denn es fehlen die zur Bildung notwendigen Bestandteile des Serums.

Die Art der Koagulation bei der Gewinnung des Parakautschuks ist eine außergewöhnlich geschickte gewählte. Sie besteht darin, daß ein Holzschell oder ein Ruder in die Milch getaucht und in dem Rauch von angezündeten Catanüssen so lange gedreht und bewegt wird, bis das Wasser verdunstet ist. Die Manipulation wird unzählige Male wiederholt, wodurch sich ein feines Häutchen koagulierten Kautschuks über das andere legt. Dieser Prozeß ist ein außerordentlich langsamer und erfordert große Geduld und Geschicklichkeit. Wie langsam und mühselig diese Arbeit ist, wird dadurch erhellt, daß die Häutchen Bruchteile von Millimetern sind und daß ein zum Versand kommender sogenannter Biscuit oft mehr als zehn Kilo wiegt und einen Durchmesser von oft 400 mm zeigt. Die Behandlung bei der Koagulation ist eine peinlichst saubere und feines

sich auch sehr selten Sand oder Beiche zwischen den einzelnen Häutchen eingeschlossen.

Trotz dieser vorsichtigen und der Empfindlichkeit des Kautschuks entsprechenden Behandlung wird eine spätere Oxydation und Verflüssigung nicht ausgeschaltet. Ein Stückchen Para verflüssigt sich in kurzer Zeit unter der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes. Das Licht wirkt hierbei nur als Katalysator, was durch folgenden Versuch, der von verschiedenen Forschern schon vor vielen Jahren ausgeführt wurde, bewiesen wird. Zwei gleiche Proben Paragummi, die noch keine Spuren von Verflüssigung an ihrer Oberfläche zeigten, wurden in weite starkwandige Glasrohre gebracht; eines derselben wurde mit Stickstoff gefüllt und längere Zeit schwach erwärmt, das zweite enthielt Sauerstoff. Beide Rohre wurden zugeschmolzen und dann direktem Sonnenlicht einige Wochen ausgesetzt, wobei sich zeigte, daß die im Stickstoff befindliche eingeschlossene Probe unverändert blieb, während die in Sauerstoff aufbewahrte Probe starke Anzeichen beginnender Oxydation und Verflüssigung an der Oberfläche zeigte. Dieselben Proben unter Lichtabschluß aufbewahrt zeigten keine Veränderungen. Bei der Behandlung von frischem Para mit reinem Sauerstoff und ultraviolettem Lichtstrahlen tritt eine Veränderung nach wenigen Stunden deutlich zutage.

Die Oxydationsempfindlichkeit von gutem Para-Kolloid sind naturgemäß besser wahrnehmbar als am zu weit gekneteten Parakautschuk. Eine ausgesprochene Struktur, die eigentlich nur dem Para zukommt und welche durch die am besten ausgebildeten Schutzhäutchen ihre Erklärung findet, ist die Ursache, daß Lösungen oder Quellungen des Paras der Oxydation nicht weniger zugänglich sind als solche von anderen Kautschuksorten. Die viel größere Viskosität solcher Quellungen ist ein weiterer Beweis für die geringere Oxydationsempfindlichkeit. Ein von mir schon an anderer Stelle beschriebener Versuch zeigt das Auftreten geringer Viskosität bei größter Empfindlichkeit gegenüber Licht und Sauerstoff bei mechanisch zerstörter Struktur und somit auch mechanischer Molekülzerstörung. Von zwei gleichen Proben eines einwandfreien Parastückes wurde die eine viele Stunden zwischen heißen Walzen so lange geknetet, bis sie fettartige Eigenschaften annahm. Beide Proben ließ man dann in gleichen Mengen Benzin quellen und es zeigte sich, daß die nicht geknetete Probe, das heißt diejenige, welche nur jener mechanischen Veränderung aus dem Quellen kam, nur geschnitten wurde, eine bedeutend größere Viskosität zeigte als die geknetete Probe. Nach einigen Wochen der Aufbewahrung im Sonnenlicht war die geknetete Probe vollständig wie eine dünne Harzlösung geworden, während die Probe mit erhaltener Struktur nur geringe Veränderung in der Viskosität zeigte. Ein weiterer Versuch, zu welchem ich veranlaßt wurde, den Grad der Klebrigkeit von gekneteten und ungekneteten Para festzustellen, zeigt die Empfindlichkeit des Kolloids dem Sauerstoff gegenüber bei gleichzeitiger katalytischer Lichtwirkung. Auf eine Glasplatte wurde eine in der Dunkelkammer hergestellte Paralösung gegossen, das Lösungsmittel verflüchtigt, so daß der Kautschuk ein sehr feines Häutchen bildete. Diese Platte wurde dann unter einem photographischen Negative einige Stunden belichtet und darauf sehr feiner Lampenruß vorsichtig gegen die Platte verstäubt. Die stark belichteten Partien der Platte waren klebrig geworden und hielten große Mengen Ruß fest, während auf den nicht belichteten Partien der Ruß nicht haften blieb, sondern sich durch einen leichten Luftzug wieder entfernen ließ. Das Bild erschien gut erkennbar und waren die Uebergänge von Licht in Schatten oft scharf abgegrenzt.

Der Nachweis der Oxydationsempfindlichkeit beim Kautschuk ist verhältnismäßig leicht zu führen, während derselbe beim vulkanisierten Gummi sich schwieriger gestaltet. Durch die Schwefelung des Kautschukkohlenwasserstoffes wird derselbe gegen den Luftsauerstoff bedeutend widerstandsfähiger gemacht, seine guten Eigenschaften wie Zug- und Druckelastizität werden wie die Resistenz gegen höhere und tiefere Temperatur zu einer Vervollkommnung und auf eine Höhe gebracht, die seine Verwendung erst ermöglicht.

Um den Gummi, resp. seine Eigenschaften einem bestimmten Zweck oder Verwendungsgebiet anzupassen, werden demselben anorganische und organische Substanzen einverleibt. Reiner Kautschuk mit einer hinreichenden Schwefelmenge und richtig gewählter Vulkanisationstemperatur ist der Oxydation viel weniger leicht unterworfen, als eine Mischung von Gummi, Schwefel und chemisch aktiven Substanzen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß saure und sauerstoffhaltige anorganische Körper, die zur Schonung zugesetzt wurden, das Verderben außerordentlich zu beschleunigen vermögen. Man begte noch vor kurzem die Meinung, daß der überschüssig zugesetzte, also mechanisch gelöste und nicht chemisch gebundene Schwefel, vermöge seiner Oxydationsfähigkeit wesentlich in seinem zerteilten Zustande, die saure Reaktion und das Verderben des Gummi nicht nur einleite, sondern befördere. Neuere Forschungen und sorgfältige Ermittelungen an Gummiprodukten lassen erkennen, daß diese Meinung eine sehr irrige ist. Es hat sich viel mehr gezeigt, daß der überschüssig zugesetzte Schwefel auf der Oberfläche langsam auswittert und ein feines Häutchen bildet, was nachgewiesenermaßen den betreffenden Gummiartikel vor dem vorzeitigen Verderben sicher schützt. Durch Zusatz von regeneriertem Altgummi und von solchen Sorten, die vermittels Alkali desvulkanisiert wurden, entsteht man [illegible] einen Schwefelauschlag.

Das Verderben der Gummiwaren wird äußerlich, entweder durch Erweichung oder aber durch Hart- und Brüchigwerden an der Oberfläche bemerkbar. Ein saurer Geruch beweist die Abspaltung oxydierter Gase, als welches wohl zuerst Schwefelwasserstoff in Betracht käme. Die Oxydation desselben zu schwefliger Säure oder dieser zu Schwefelsäure wäre schon allein imstande, die Oberfläche brüchig zu machen. Dies alles würde jedoch noch nicht beweisen, daß die Brüchigkeit oder das Entstehen feiner Haarrisse auf Oxydation des Kolloides zurückzuführen sei. Es erscheint aber das Gegenteil, aber [illegible] sich daß Sauerstoff aus dem Gummi abgespalten würde. Eine Gewichtszunahme infolge Absorption ist stark festzustellen, weil die Oxydation beim Kolloid eine autokatalytische ist. Anzunehmen ist, daß sie, aus einem Schwefelbällchen umgebenen Kautschukkügelchen durch eine Verletzung derselben auch das starke Kneten zwischen heißen Walzen zu verstehen ist, ein oder mehrere Moleküle komplexe teilweise von der Schutzhülle befreit und bloßgelegt werden, wodurch sie mit dem Luftsauerstoff in Berührung kommen, einen kleinen Teil desselben adsorbieren und sich verflüssigen. Die verflüssigten Teile geben ihren Sauerstoff dann in das Innere der Kügelchen weiter um diese auch zu verflüssigen und sich selbst zu reduzieren. Auf diese Weise wäre der Ausfall der Gewichtszunahme zu erklären.

Sicher ist, daß das Verderben der Gummiwaren nur in einer sauerstoffführenden Atmosphäre möglich ist und zwar um bei Gegenwart chemisch wirksamer Lichtstrahlen. Man kann das Verderben durch Oxydation künstlich hervorrufen und zwar schon in einigen Stunden, wenn man die Gummimuster in der Wärme mit Sauerstoff behandelt. Diese Beobachtung hat dazu geführt, die Gewichtsverluste schnell zu ermitteln, um aus der Zeit bis zum vollständigen Zerfall auf die Haltbarkeit der betreffenden Produkte zu schließen. Der wenig geeignete Sauerstoff wurde durch aktiven Sauerstoff (Ozon) ersetzt und als Katalysator die ultravioletten Strahlen einer Quecksilberdampflampe benutzt. Die vollständige Zerstörung erfolgt bei einer ca. 5% Ozon-Sauerstoffmischung binnen weniger Minuten. Verschiedene Proben, die zu prüfenden Gummiartikel werden gleichzeitig in eine mit Ozon gefüllte Glasglocke gebracht und belichtet. Die der Oxydation und dem Verderben am meisten zugängliche Probe wird in kürzester Zeit, die widerstandsfähigere Probe erst nach vielen Minuten angegriffen.

Um nun den Gegenständen eine möglichst lange Lebensdauer zu erteilen muß man versuchen, dieselben gegen den Luftsauerstoff oder gegen Lichtstrahlen zu schützen. Ersteres gelingt teilweise dadurch, daß man den Kautschuk maskierende Substanzen z. B. Paraffin inkorporiert oder die Produkte damit überzieht. Ein voller Erfolg würde allerdings erst gewährleistet sein, wenn man dem Kolloid restlos seine Eigenschaft nehmen würde, sich durch Einwirkung von Luft und Licht zu oxydieren.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29b. St. 18976. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Filme usw. aus Viskose. — Dr.-Ing. Franz Stalmmig, Hannover. — 4. VI. 12.

12b. K. 49304. Verfahren zur Herstellung von Formylcellulose. — Internationale Zellulose-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin und Dr. E. Bernount, Dornach i. E. — 26. X. 12.

22h. C. 22373. Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. — 25. XI. 12.

[illegible] B. 68135. Verfahren zur Gewinnung von hellem und fast geruchlosem Tran. — Dr. Friedrich Bergius, Hannover. — 30. VIII. 12.

[illegible] K. 52055. Vorrichtung zum Auswaschen von zeligespalter Kunstfäde. — Fa. Fr. Küttner, Pirna a. d. E. — 20. VII. 12.

[illegible] K. 58112. Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose-Kunstseide. — Cecil Sberg..., Londres und Rémy Denis Lassa, Vernouillet, Seine et Oise. — 13. IV. 12.

Mit der vorliegenden Nr. 24 beendet die Zeitschrift „KUNSTSTOFFE" ihren III. Jahrgang.

Wir bitten diejenigen Abonnenten, welche die Zeitschrift ohne unsere Vermittlung durch die Post beziehen, ihre Bestellung sogleich nach Empfang dieses Heftes zu erneuern, da die Post ohne Bestellung nicht liefert.

Abonnenten, welche die Zeitschrift durch den Buchhandel oder direkt vom Verlage beziehen, erhalten sie auch ohne Bestellung weiter, das Abonnement läuft, wenn nicht acht Tage vor Beginn des Halbjahres die Abbestellung erfolgt, stillschweigend weiter.

München J. F. Lehmann's Verlag

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

